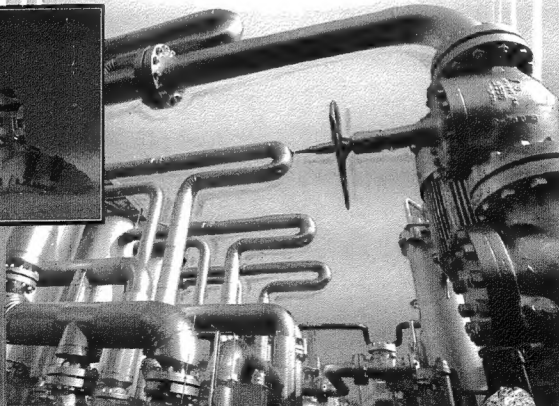
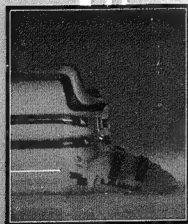


# الصناعات الكيماوية

الجزء الثالث

البترول والبتروكيماويات، الصابون والمنظفات الصناعية  
المطاط

الدكتور  
احمد مدحت إسلام



دار المحي

دار الفكر العربي



# الصناعات الكيميائية

البترول والبتروكيماويات - الصابون والمنظفات الصناعية -  
المطاط

الأستاذ الدكتور

أحمد مدحت إسلام

أستاذ الكيمياء المتفرغ

وعميد كلية العلوم الأسبق بجامعة الأزهر

١٤١٨هـ / ١٩٩٧م

ملتمزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٦٦٥,٥ . أحمد مدحت إسلام.

أح ص ن      الصناعات الكيميائية: البترول والبتروكيماويات، الصابون  
والمنظفات الصناعية، المطاط / أحمد مدحت إسلام. - القاهرة:  
دار الفكر العربى، ١٩٩٧.

١٠٥ ص: إيض؛ ٢٤ سم .

تدملك : ١ - ٩٩٣ - ١٠ - ٩٧٧ .

١ - البترول. ٢ - البتروكيماويات. ٣ - الصابون.

٤ - المنظفات الصناعية. ٥ - المطاط. أ - العنوان.

تصميم وإخراج فنى: أيمن رؤف هيبه

## محتويات الكتاب

الموضوع	الصفحة
تقديم	٥
البتروول نبذة تاريخية	٩
التركيب الكيميائي للبتروول	١١
تصنيف الخامات البترولية	١٦
إزالة الأملاح والماء المستحلب من البتروول	١٧
تكرير البتروول	٢٣
وحدة التقطير	٢٤
وحدة التكسير	٢٥
وحدة الإصلاح	٢٨
وحدات التحلية أو تنقية المقطرات	٢٩
تنقية المقطرات الخفيفة والمتوسطة	٢٩
تنقية زيوت التشحيم والشموع	٣٠
تفحيم المازوت والزيوت الثقيلة	٣٢
البترووكيميائيات	٣٣
كيميائيات من الإثيلين	٣٨
كيميائيات من البروبيلين	٣٩
كيميائيات من البيوتان والبيوتيلين	٤٢
إنتاج الكيميائيات من النافثا	٤٦
كيميائيات من فحم الكوك	٤٩
كيميائيات من الغاز الطبيعي	٥٢

الصفحة	الموضوع
٥٧	الصابون
٦٠	التركيب الكيميائي للصابون.
٦٣	تحضير الصابون من الزيوت أو الدهون.
٦٧	الفعل المنظف للصابون.
٧١	المنظفات الصناعية.
٧٧	أنواع المنظفات الصناعية.
٧٩	تركيب المنظفات الصناعية.
٨١	سمية المنظفات الصناعية.
٨٧	الشامبو.
٨٩	المطاط
٩٣	المطاط الصناعي.
٩٥	مطاط النيوبرين.
٩٥	مطاط بونا - S.
٩٧	مطاط بونا - N.
٩٩	مطاط البيوتيل.
١٠٠	مطاط الإثيلين بروبيلين.
١٠٢	مطاط السليكون.
١٠٣	فلكنة المطاط.
١٠٤	مواد مشابهة للمطاط.

## تقديم



يتضمن هذا الكتاب نبذة تاريخية عن اكتشاف زيت البترول، ثم عرضا مبسطا لتركيبه الكيميائي وتصنيف أنواعه المختلفة وإزالة ما يصحبه عند استخراجه من أملاح ومستحلبات، ويلي ذلك وصف مختصر لطرق تكرير البترول التي تتضمن التقطير لفصل مكوناته المختلفة، وطرق تكسير بعض المقطرات للحصول منها على الجازولين وبعض المواد النافعة الأخرى، وكذلك طرق الإصلاح والتحلية وتنقية المقطرات، وقد تم عرض كل هذا في إطار أهمية البترول كمادة أولية في أغلب الصناعات الكيميائية الأخرى.

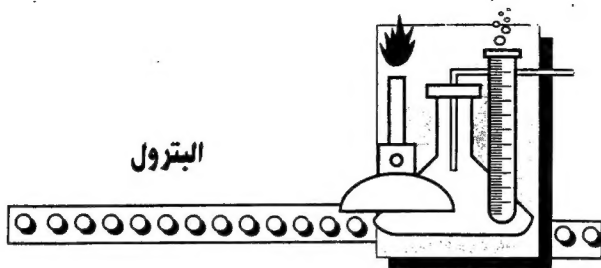
كذلك يشتمل الكتاب على أهم طرق تحضير البتروكيماويات من مقطرات البترول وبعض الغازات الناتجة منه مثل الإيثيلين والبروبيلين واليوتان والبيوتيلين وكذلك من مقطرات النافثا ومن فحم الكوك الناتج من تصحيم المازوت والزيوت الثقيلة الأخرى. يضاف إلى ذلك كثير من الكيمائيات الهامة التي يستخدم الغاز الطبيعي في إنتاجها، مع ذكر أهم استخداماتها في الصناعة.

ويشتمل الكتاب كذلك على عرض مبسط لبعض المواد المستخدمة في التنظيف، مثل الصابون والمنظفات الصناعية والشامبو، مع ذكر طرق تحضيرها من الزيوت والدهون أو من بعض منتجات البترول، وذكر أنواعها وتركيبها الكيميائي والفعل المنظف لكل منها.

ويتضمن الكتاب أيضا شرحا لطرق تحضير وتصنيع المطاط الطبيعي والمطاط الصناعي الذي يحضر من غازات البترول، مثل مطاط النيوبرين، ويونا - S، ويونا - N، ومطاط البيوتيل، ومطاط الإيثيلين بروبيلين، وكذلك مطاط السليكون، مع ذكر أوجه استخدام كل منها في الصناعة.







تركيبه الكيميائي

تصنيف الخامات البترولية

إزالة الأملاح والمستحلبات منه





### نبذة تاريخية

كان الفحم فى خلال القرن التاسع عشر يعد أهم مصدر من مصادر الطاقة التى يستخدمها الإنسان فى حياته اليومية، فكان يستخدم فى عمليات التدفئة، وفى إنتاج البخار لإدارة الآلات، كما كان يعد من أهم مصادر المواد الكيميائية التى يحتاجها الإنسان فى ذلك العصر، وذلك عن طريق تقطيره إتلافيا بمعزل عن الهواء.

وقد حل البترول بعد ذلك تدريجيا محل الفحم، حتى صار من أهم المصادر المعروفة للطاقة فى عصرنا الحديث.

وقد عرف الإنسان زيت البترول منذ زمن بعيد، فقد عرفه الفرس على هيئة نز أسود اللون يخرج من بين صخور الأرض، واستعملوا القطران الكثيف المتبقى منه بعد تطاير أو تبخر أجزائه المتطايرة، فى البناء. وفى تثبيت أحجار الأسوار المحيطة بالمعابد وبالمدن.

ولاشك أن نار المجوس الخالدة، والتى قيل إنها لم تطفأ أبدا، كانت نتيجة لاشتعال بعض أبخرة هذا الزيت، أو اشتعال بعض الغازات مثل الغاز الطبيعى المصاحب له، ولهذا اعتبرها المجوس نارا مقدسة فأقاموا لها الشعائر وقدموا لها القرابين.

كذلك ذكر الرحالة الشهير «ماركو بولو» أنه شاهد فى أثناء الرحلة التى قام بها إلى الصين، فى نهاية القرن الثالث عشر، زيتا أسود اللون كريه الرائحة يتدفق من شقوق فى سطح الأرض بالقرب من بحر قزوين.

وقد قال أوائل المستكشفين لقارة أمريكا الشمالية أنهم وجدوا بركا ضحلة من هذا الزيت الأسود، كما وجدوا بعضا منه يطفو على سطح الماء فى بعض المجارى المائية والخلجان .

ولم يعرف أحد من أين أتى هذا الزيت، كما لم يعرف أحد قيمته الحقيقية فى ذلك الحين حتى أنه كان يعتبر مصدر إزعاج لكثير من المزارعين الذين كانوا يحفرون الآبار بحثا عن الماء، فكانوا يضيّقون به لأنه يلوث الماء ويلوث أيديهم وملابسهم بلونه الأسود ورائحته الكريهة، فلم يكونوا يعرفون له فائدة فى ذلك الحين .

وعندما عرف الناس أن هذا الزيت يقبل الاشتعال، ويمكن استخدامه وقودا، زاد الاهتمام به وكثر عليه الطلب، وكانت أول بشر حقيقية حفرت لاستخراجه فى مدينة «تيتوس فيل» «Titusville» فى بنسلفانيا عام ١٨٥٩ بواسطة مهندس أمريكى يدعى «دريك» «E.L. Drake» .

ولم يزد إنتاج الولايات المتحدة من البترول عام ١٨٦٠ على أكثر من ٢٠٠٠ برميل، وهو رقم يتضاءل كثيرا أمام الإنتاج العالمى الحالى من زيت البترول، وقد يصل إنتاج بعض وحدات التقطير فى مصنع التكرير اليوم إلى أكثر من ١٠٠,٠٠٠ برميل فى اليوم الواحد .

وترجع أهمية البترول فى وقتنا الحالى إلى أنه يستخدم فى كثير من المجالات، فتستخدم مقطراته المختلفة فى تسيير وسائل النقل والمواصلات، كما يستخدم بعضها فى إدارة محطات القوى وفى توليد الكهرباء، بالإضافة إلى أن هناك أكثر من ألفى مادة عضوية يمكن صنعها من البترول الآن .

وتتج أغلب هذه المواد الكيميائية من بعض الغازات أو بعض مقطرات البترول بطرق بسيطة ومباشرة، وهى تعرف باسم البتروكيميائيات «Petrochemicals»، وهى تدخل فى صنع كثير من المواد الهامة التى نستخدمها كل يوم مثل المطاط الصناعى والمنظفات الصناعية، ووسائل التنظيف والمذيبات، واللدائن والمخصبات الزراعية، ومبيدات الحشرات، وبعض الأدوية والأصباغ وغيرها .

ويمكن القول أن نصف ما نستخدمه اليوم من المواد العضوية والمركبات، ترجع فى أصولها إلى البترول.

## التركيب الكيميائى للبترول

قبل أن نتحدث عن صناعة البتروكيميائيات وإنتاج مختلف الغازات والمقطرات من البترول، يجب أن نعرف شيئا عن التركيب الكيميائى للبترول.

يتكون البترول الخام من خليط من أنواع مختلفة من المركبات العضوية، ولكن أغلب هذه المركبات تتكون جزيئاتها من ذرات متصلة من الكربون، مرتبطة ببعض ذرات الهيدروجين، ولهذا يطلق عليها اسم الهيدروكربونات.

ولا يعنى ذلك أن البترول الخام يتكون من هذه الهيدروكربونات فقط، فقد ثبت بالتحليل الكيميائى للأنواع المختلفة للبترول أن هناك عددا قليلا من العناصر الأخرى التى تشترك فى تكوين مركبات أخرى خلاف الهيدروكربونات، وتوجد بعض هذه المركبات بنسب متفاوتة فى كثير من أنواع البترول. ومن أمثلة هذه العناصر : الأكسجين، والتروجين، والكبريت بالإضافة إلى بعض العناصر الفلزية الأخرى.

ويختلف التركيب الكيميائى للبترول من حقل لآخر؛ وذلك لأن البترول ليس مركبا واحدا، ولكنه خليط من عدة مركبات. ويمكن بصفة عامة تقسيم المركبات التى تدخل فى تركيب البترول الخام إلى الأقسام التالية :

### ١ - المركبات البرافينية :

وهى مركبات هيدروكربونية تتكون جزيئاتها باتحاد الكربون والهيدروجين فقط، وقد تتصل فيها ذرات الكربون على هيئة سلاسل مستقيمة، أو على هيئة سلاسل متفرعة، وهى مركبات مشبعة تملأ جزيئاتها من الروابط الثنائية أو الثلاثية غير المشبعة، ولذلك فهى لا تدخل فى كثير من التفاعلات الكيميائية، وتعد قليلة النشاط، ولكنها سهلة التأكسد وتعطى عند احتراقها طاقة عالية.

ومن أمثلة هذه المركبات الميثان والبروبان والبيوتان، وهى غازات فى درجات الحرارة العادية، ولكنها توجد ذائبة فى بقية الهيدروكربونات السائلة مثل البنتان

الذى يحتوى جزيئه على خمس ذرات من الكربون، إلى التراى ديكان الذى يحتوى جزيئه على ثلاث عشرة ذرة من ذرات الكربون.



الترايديكان

البتان

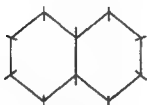
أما الهيدروكربونات البرافينية الأعلى من ذلك فهى مواد جامدة شمعية الملمس وتحتوى جزيئاتها على عدد أكبر من ذرات الكربون، يصل إلى نحو ثمان وعشرين ذرة فى حالة الفازلين وشمع البرافين.

## ٢ - المركبات الحلقية :

هناك نوعان من هذه المركبات :

أ- النفثينات : وهى عبارة عن مركبات هيدروكربونية تتصل فيها سلاسل ذرات الكربون على هيئة حلقات مشبعة وخالية من الروابط غير المشبعة.

ومن أمثلة هذه المركبات البتان الحلقى (٥ ذرات) والهكسان الحلقى (٦ ذرات) وهما سوائل ودرجة غليانهما ٢، ٤٩، ٨، ٨٠، سليزوس على الترتيب.



الديكالين



الهكسان الحلقى



البتان الحلقى

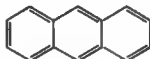
ويطلق على مثل هذه المركبات الحلقية المشبعة ومشتقاتها اسم النفثينات.

ب- المركبات الأروماتية : وهى عبارة عن هيدروكربونات حلقية توجد بحلقاتها روابط ثنائية وتتصف بصفات الأروماتية التى تميزها عن غيرها. وتوجد بعض هذه المركبات أحيانا فى بعض أنواع البترول، وهى تستخدم بعد فصلها فى الصناعات البتروكيميائية لتحضير عدد كبير من المواد، ولكنها توجد عادة بنسبة صغيرة تقل عن نسبة النفثينات.

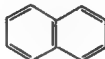
ومن أمثلة هذه المركبات البنزين أو النفثالين أو مركب ثنائي الفينيل، أما المركبات الأروماتية التي تتكون جزيئاتها من عدد أكبر من الحلقات مثل الأنثراسين والفينانثرين، فهي تدخل في تركيب بعض المواد الأسفلتية، وقد توجد نسبة صغيرة منها في أحد المقطرات الثقيلة للبترول، وهو مقطر المازوت، كما في بعض الحامات المصرية.



ثنائي الفينيل



الأنثراسين



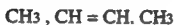
النفثالين



البنزين

### ٣ - المركبات الأوليفينية :

وهي كذلك من نوع الهيدروكربونات، ولكنها هيدروكربونات غير مشبعة، ومن أمثلتها الإيثيلين، والبروبيلين، والبيوتيلين، وهي توجد عادة بنسبة صغيرة في البترول الخام، ولكنها تتكون بكميات أكبر في أثناء عمليات تجهيز مقطرات البترول مثل عمليات الإصلاح أو عمليات التكسير الحراري أو الحفزي، أو في أثناء تفعيم بعض المقطرات الثقيلة.



بيوتيلين



بروبيلين



إيثيلين

وتتصف هذه المركبات غير المشبعة بنشاطها الكيميائي، ولذلك فإن لها أهمية خاصة في صناعة البتروكيميائيات.

### ٤ - مركبات أخرى :

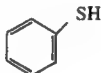
قد تحتوي بعض أنواع البترول على مركبات أخرى خلاف الهيدروكربونات بأنواعها السابقة، وبعض هذه المركبات قد تحتوي جزيئاتها على ذرات عناصر أخرى مثل الأكسجين، أو التروجين، أو الكبريت، ولكنها لا توجد عادة إلا بنسبة صغيرة لا تزيد على ٥٪ على الأكثر من وزن الخام.

أ- مركبات الكبريت : تختلف نسبة مركبات الكبريت الموجودة بالبتروول من خام إلى آخر، وقد تصل هذه النسبة في بعض الأحيان إلى نحو ٣٪ من وزن الخام، وهي نسبة عالية؛ لأن ذلك يعنى أن نسبة مركبات الكبريت فى الخام قد تصل إلى أكثر من ٣٠٪ بالوزن. وقد يخلو البتروول الخام من الكبريت كما فى خام بنسلفانيا بالولايات المتحدة.

ولا تتوزع نسبة الكبريت توزيعاً متساوياً بين المقطرات الناتجة من تقطير البتروول الخام، وذلك بسبب اختلاف درجات تطاير الأنواع المختلفة من مركبات الكبريت الموجودة بالخام. وأهم مركبات الكبريت التى يعم وجودها فى البتروول هى بعض مركبات المركبتان والثيوفين، بالإضافة إلى غاز كبريتيد الهيدروجين وبعض الكبريت العنصرى.



الثيوفين



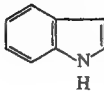
المركبتان

ب- مركبات التروجين : قد تخلو بعض أنواع البتروول الخام تماماً من مركبات التروجين، ولكنها قد توجد بنسبة صغيرة فى بعض الأنواع الأخرى من الخام. ويلاحظ أن أغلب مركبات التروجين لا تتحمل درجات الحرارة العالية، ولهذا فهى تنحل فى بعض الأحيان فى أثناء عمليات التكرير المختلفة.

وأهم مركبات التروجين التى قد توجد فى البتروول هى بعض مشتقات اليسريدين والكينولين، وكذلك مشتقات البيروول والإندول، ويؤدى وجود هذه المركبات فى مقطرات البتروول إلى تكوين مواد صمغية وراتينجات، وخاصة فى أثناء تخزين هذه المقطرات، كما تؤدى إلى تغير لونها وتغير رائحتها، وذلك بسبب عدم ثبات هذه المركبات وسهولة تأكسدها.

ويلاحظ كذلك أن وجود مركبات التروجين فى البتروول، يقلل كثيراً من كفاءة عوامل الحفز المستخدمة فى عمليات التكرير.

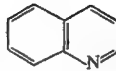




إندول



بيرول



كينولين



بيريدين

جـ- مركبات الأكسجين : تحتوى بعض أنواع البترول الخام على قليل من مركبات الأكسجين، ولكن بعض هذه المركبات قد يتكون فى أثناء عمليات التكرير، مثل بعض الفينولات وبعض الأحماض النفثية وغيرها التى تتكون أحيانا فى عمليات التكرير الحرارى للمقطرات المتوسطة والثقيلة للبترول.

وتتركز مركبات الأكسجين بصفة عامة فى الأجزاء الثقيلة التى تبقى من عمليات التقطير، حيث تدخل فى تركيب المواد الأسفلتية والراتينجات.

#### ٥ - مكونات معدنية :

تحتوى أغلب أنواع البترول على بعض المكونات المعدنية، وهى تظهر بوضوح فى الرماد الذى يتخلف عن حرق الخامات البترولية، وبخاصة الشقيلة منها.

ويحتوى هذا الرماد على أنواع مختلفة من الفلزات، أهمها الحديد، والكالسيوم، والمغنسيوم، والنيكل، والفانديوم، وهى قد تنشأ من بعض الأملاح الذائبة فى الماء المصاحب للبترول الخام عند استخراجها من باطن الأرض، أو قد تنشأ من بعض الشوائب التى قد تختلط بمنتجات البترول فى أثناء عمليات التقطير والتكرير.

ويفضل دائما التخلص من هذه المواد المعدنية قبل تكرير الخام؛ لأنها تؤدى إلى الإضرار بالأفران وبالأجهزة الأخرى، بالإضافة إلى أنها تقلل من كفاءة عوامل الحفز المستخدمة فى عمليات التكرير.

## تصنيف الخامات البترولية

يتضح مما سبق تعدد المواد الداخلة فى تركيب البترول الخام، ولذلك يصعب تصنيف أنواع البترول فى مجموعات محددة متشابهة الخواص، ولكنها تصنف أحيانا تبعا لنوع المركبات الغالب فى تركيبها كما يلى :

### ١- زيوت بترافينية الأساس :

وهى الزيوت التى تتكون بنسبة عالية من بعض الهيدروكربونات المشبعة ذات السلاسل الكربونية المستقيمة أو المتفرعة .

### ٢- زيوت نفثينية الأساس :

وهى الزيوت التى تزيد فيها نسبة الهيدروكربونات الحلقية المشبعة من نوع النفثينات على نسبة غيرها من المركبات .

### ٣- زيوت أسفلتية الأساس :

وهى زيوت توجد بها نسبة عالية من المواد الأسفلتية .

### ٤- زيوت مختلطة :

وهى الزيوت التى توجد بها نسب متغايرة من كل المركبات السابقة مختلطة معا بحيث لا يمكن تصنيفها تحت أى قسم من الأقسام السابقة .

ويعتمد هذا التقسيم على نسبة المواد الشمعية التى توجد فى الجزء الثقيل الذى يتبقى عند تقطير الخام تحت الضغط الجوى المعتاد، فإذا كانت نسبة المواد الشمعية فى هذا الجزء كبيرة إلى حد ما، قيل أن الخام بترافينى الأساس . أما إذا كانت نسبة هذه المواد قليلة فى هذا الجزء، قيل أن الخام أسفلت الأساس . ويلاحظ أن أغلب أنواع البترول من النوع المتوسط بين هذين النوعين .

وقد استخدمت طريقة أخرى لتصنيف الأنواع المختلفة من البترول تعتمد على تقدير كثافة قطفة خاصة من قطرات الخام، ومن المعروف أن كثافة المواد البترولية التى تغلى عند درجات حرارة متقاربة، تزداد من البرافينات إلى النفثينات إلى المركبات الأروماتية .

وتؤخذ في هذه الطريقة قطفة من الكيروسين تقع درجة غليانها بين ٢٥٠،  
٢٧٠ سليزوس تحت الضغط الجوى المعتاد، ثم تقاس كثافتها، فإذا كانت كثافة هذه  
القطفة ٨٢٥، ٠ أو أقل من ذلك، اعتبر الخام براقىنى الأساس، أما إذا كانت  
كثافتها ٨٦٠، ٠ أو أكثر من ذلك، اعتبر الخام نفثىنى الأساس.

وهذا النوع من التصنيف لا يرضى المشتغلون بصناعة البترول، فهم يفضلون  
الحصول على بيانات أخرى تدل على نوعية الخام، مثل نسبة المقطرات المختلفة  
الناتجة من تقطيره، مثل الجازولين والكيروسين، ونسبة ما به من كبريت أو مواد  
أسفلتية، إلى غير ذلك من البيانات التى تعطى صورة واضحة عن صفات الخام،  
وعن قيمته الاقتصادية.

### إزالة الأملاح والماء المستحلب من البترول

لا يستخدم البترول بحالته الطبيعية التى يستخرج بها من باطن الأرض،  
ولكنه يعرض عادة إلى عدة عمليات طبيعية وكيميائية مختلفة للحصول منه على  
مقطرات تستخدم فى مختلف الأغراض، وتجمع كل هذه العمليات تحت اسم عام  
هو تكرير البترول.

والهدف من عمليات التكرير هو الحصول على مقطرات تصلح للاستخدام  
وقودا فى وسائل النقل وفى بعض العمليات الصناعية، مثل الجازولين والكيروسين  
والسولار وزيت الديزل، وكذلك للحصول على بعض المواد التى تستعمل فى  
صناعة البتروكيميائيات مثل غازات الإثيلين والبروبيلين والبيوتيلين،  
والأيزوبيوتيلين، وبعض المواد الأروماتية، مثل البنزين والطورلون والزايلين.

ولا يمكن الشروع فى عمليات التكرير إلا بعد التخلص من الماء المستحلب  
المصاحب للبترول، وما به من أملاح معدنية، وغالبا ما يكون الماء والزيت منفصلين  
عند اندفاعهما معا فى أنبوبة البئر، ثم تحدث عملية الاستحلاب بينهما بعد ذلك  
نتيجة لعمليات الدفع الميكانيكية التى يتعرض لها الزيت فى أثناء استخراجِه.

وعادة ما يكون كلوريد الصوديوم هو الملح الأساسى، ومع ذلك فقد توجد  
بالماء بعض الأملاح الأخرى مثل كلوريدات الكالسيوم والمغنسيوم، وهذه الأملاح

لها تأثير ضار؛ لأنها تتحلل في أجهزة التقطير معطية كلوريد الهيدروجين الذي يسبب تآكل الأجهزة والمعدات، وخاصة عند وجود بعض الرطوبة في الزيت.

ويضاف إلى ذلك أن بعض هذه الأملاح قد يدخل في سلسلة من التفاعلات مع كبريتيد الهيدروجين ومع الحديد، مما يؤدي إلى مزيد من التآكل وخاصة عندما يكون الزيت محتويا على الكبريت.

ويمكن مكافحة هذا التآكل بغاز النشادر، ولكن ذلك قد يؤدي إلى تآكل بعض الأنابيب المصنوعة من النحاس أو سبائك النحاس، كما أن كلوريد الأمونيوم الناتج من تعادل النشادر مع كلوريد الهيدروجين، قد يتسبب في انسداد الأنابيب والمكثفات وغيرها.

وعلى الرغم من أن كلوريد الصوديوم لا ينحل في أجهزة التقطير إلا أنه عندما يترسب في معدات التبادل الحرارى أو في أنابيب الأفران، يؤدي إلى خفض كفاءة هذه المعدات والأجهزة.

وهناك عدة طرق لفصل المستحلبات والأملاح أهمها :

#### ١ - الطرق الميكانيكية :

وهي طرق تعتمد على الترسب أو الترشيح بعد إضافة بعض الدقائق الصلبة إلى الزيت بعد رفع درجة حرارته قليلا لتقليل كل من اللزوجة والتوتر السطحي للمستحلب، ولكن يجب التحكم جيدا في عملية التسخين حتى لا تتطاير مكونات الزيت ذات درجات الغليان المنخفضة، ولهذا يتم التسخين أحيانا تحت ضغط مناسب، ثم تجرى عملية الترشيح على آلات طرد مركزى.

#### ٢ - الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على إضافة مواد تساعد على تكسير المستحلب وتبطل تأثير العوامل التي أدت إلى تكوينه، أو تحدث نوعا عكسيا من المستحلبات، فبدلا من أن يكون المستحلب من الماء في الزيت، تعطى هذه المواد مستحلبا من الزيت في الماء، مما يساعد على تكسير المستحلب الأصلي.

ومن أمثلة هذه المواد الصابون وبعض المواد السلفونية المساعدة على البلل،  
أو بعض الإلكتروليتات أو المذيبات مثل الكحول.

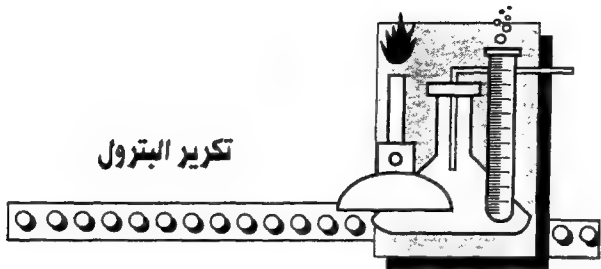
### ٣- الطرق الكهربائية :

تستخدم هذه الطريقة بإمرار تيار كهربائي بين قطبين على أن يكون الفرق في  
الجهد بينهما عاليا، وعادة ما يتم غسل الزيت بالماء أولا وتسخينه قليلا، وتساعد  
هذه الطريقة على سحب الأيونات الموجودة بالمستحلب، كما تعادل الشحنة  
الكهربائية الموجودة على سطح قطرات المستحلب.

وبعد انتهاء عمليات فصل المستحلبات والأملاح، يعتبر البترول الخام جاهزا  
للتكرير.



تكرير البترول

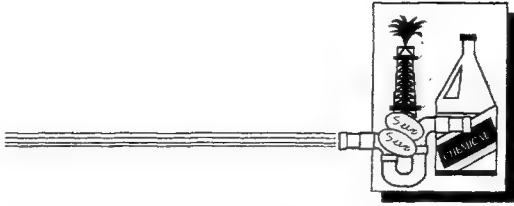


وحدات التقطير والتكسير  
والإصلاح وتنقية المقطرات









كان البترول فى نهاية القرن التاسع عشر يقطر على دفعات وتفصل منه أربعة أجزاء فقط هى المقطرات الخفيفة، والبرافين أو الكيروسين، وزيت يستعمل فى التسخين، ثم زيت ثقيل يتبقى فى نهاية عملية التقطير.

ولم تكن هناك فائدة للمقطرات الخفيفة فى ذلك الحين، وكان أصحاب الآبار يعيدونها إلى باطن الأرض فى أغلب الأحوال، أما الكيروسين وكانوا يطلقون عليه اسم البرافين، فكان يستعمل فى الإضاءة وفى التدفئة، على حين يستخدم الجزء الثالث فى إنتاج البخار، ويستعمل الزيت الثقيل فى تشحيم الآلات والمعدات.

ويتم تكرير البترول اليوم فى معامل خاصة تعرف باسم معامل التكرير، ويتم فيها تقطير الزيت فى عملية متصلة تحت الضغط الجوى المعتاد، وتفصل منه أنواع متعددة من المقطرات مثل الجازولين الذى يستخدم فى تسيير وسائل النقل والمواصلات، والكيروسين والـسولار المستخدمين فى تشغيل المحركات النفاثة وتريينات الغاز والأفران، وزيت الديزل، وزيت الوقود، بالإضافة إلى الحصول منه على كثير من المواد التى تستخدم فى صنع بعض البتروكيميايات.

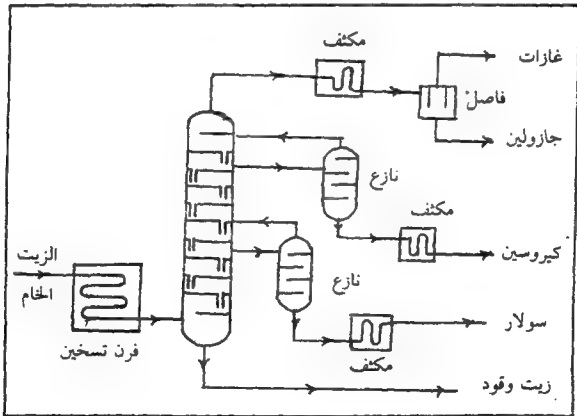
ويحتوى معمل التكرير على وحدات أساسية يقوم كل منها بعمل محدد، مثل وحدات التقطير تحت الضغط الجوى المعتاد أو تحت الضغط المخلخل ووحدات التحلية وتنقية المقطرات، ووحدات الإصلاح التى يتم فيها تعديل تركيب جزيئات بعض المقطرات، ووحدات التكسير التى تحول فيها المقطرات الثقيلة إلى أخرى خفيفة، بالإضافة إلى إنتاج أنواع متعددة من الغازات وتحويلها إلى كيميايات عن طريق البلمرة والأكلة وغيرها.

## وحدة التقطير

تم في وحدة التقطير بجزئه الخام في عمليه متصله إلى أجزاء مختلف كل منها عن الأخرى في درجات غليانها

ويسخن الزيت الخام أولاً في فرن خاص إلى درجة حرارة عالية تتراوح بين ٤٠٠ - ٤٥٠ سليزيوس. ثم تدفع أبخرته في الجزء الأسفل من عمود رأسى طويل يعرف باسم عمود التجزئة. ويحتوى هذا البرج المصنوع من الصلب في داخله على عديد من الرفوف، ويوجد لكل رف منها فتحة خاصة مسطحة بغطاء متحرك يسمح بمرور الأبخرة من كل رف إلى الرف الذى يعلوه.

وتتكثف أبخرة المقطرات ذات درجات الغليان المرتفعة على الرفوف العليا الباردة، وتعود إلى الرفوف الأسفل منها، على حين تستمر أبخرة المقطرات ذات درجات الغليان المنخفضة في الصعود إلى الجزء العلوى للبرج.



وحدة التقطير

وتؤدى عملية التجزئة إلى خروج الغازات من قمة البرج مثل الميثان والإيثان والبروبان والبيوتان، وهى تستخدم فى صناعة البتروكيميائيات، كما أن البروبان يستخدم بعد إسالته فى فصل المواد الأسفلتية من زيوت التشحيم، على حين يستخدم البيوتان وقودا فى المنازل؛ بالإضافة إلى استخدامه فى تجهيز مقطرات مرفعة الأوكتان، وفى صنع بعض المواد الكيميائية.

وتستخدم أبراج صغيرة تعرف باسم النازع «Stripper» لفصل ما قد يوجد بالسولار أو الكيروسين من مواد متطايرة، وإعادتها إلى برج التجزئة الكبير. كذلك قد يفصل أحيانا فى عملية التجزئة مقطر خاص يعرف باسم «النافثا» «Naphtha»، وهو يغلى فى حدود تقع بين درجة غليان الجازولين العليا وهى لا تزيد على ١٢٦ سلزىوس، وبين درجة غليان الكيروسين السفلى وهى لا تقل عن ١٨٠ - ٢٠٠ سلزىوس.

ويستعمل مقطر النافثا فى عمليات الإصلاح لتكوين جازولين ذى رقم أوكتانى مرتفع، أو تفصل منه بعض المواد الأروماتية مثل البتزين والطولوين والزايلين التى تستخدم فى صنع كثير من البتروكيميائيات، كما قد تستعمل النافثا مذيبا لبعض اللورنشات وفى صنع أنواع من الطلاء.

وتفصل من قاع برج التجزئة الزيوت الثقيلة التى يعاد تقطيرها تحت الضغط المخلخل منعا لتحللها بسبب ارتفاع درجات غليانها، ويفصل منها بعض السولار وزيت الديزل وزيوت التشحيم والشمع والبتيومين.

### وحدة التكسير

تعتبر وحدة التكسير إحدى الوحدات الهامة فى معمل تكرير البترول، فهى تخدم عدة أغراض، فهى تساعد على إنتاج جازولين ذى رقم أوكتانى مرتفع يحفظ محركات السيارات ويزيد من كفاءتها، ولا يسبب دقا، كما أنها تساعد على إنتاج عدة غازات تصلح للاستخدام فى صناعة البتروكيميائيات.

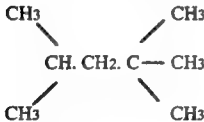
وكانت وحدات التكسير تقام أصلا للحصول على مزيد من الجازولين من المقطرات الثقيلة الأخرى، ويتصف بارتفاع رقمه الأوكتانى، ولا يسبب دقا فى محركات السيارات.

• نعد خاصية الدق إحدى الصفات المهمة للجازولين. فمعظم الهيدروكربونات -سلسلة البندلة تشتعل عند ضغطها مع انهم - في أسطوانات المحرك، قبل أن يصل الخيط إلى القيمة القصوى للضغط، وقبل مرور الشرارة الكهربائية، وتعرف هذه العملية بالاشتعال المتأخر.

ويعتبر هذا الاشتعال المبكر في حدوث عدة موجات اشتعال غير منتظمة يسمع لها صوت في المحرك مثل الدق على المعدن، ويقال عندئذ أن المحرك «يسقف»، وهي عملية تؤدي إلى تقليل كفاءة المحرك بشكل ظاهر.

وللحكم على صلاحية الجازولين تجرى مقارنته بخليط من مركبين من الهيدروكربونات، يعرف أحدهما باسم «أيزو أوكتان» وهو يعطى أقل دق في المحركات، ويوصف بأن دقه يساوى الصفر، ومركب الهبتان العادى الذى يعطى أعلى دق في المحركات.

ويحدد رقم الأوكتان للجازولين بخليط متغير التركيب من هذين المركبين، فإذا كان دقه يشبه خليطاً به ٨٠٪ من الأيزو أوكتان، قيل أن رقمه الأوكتانى ٨، وإذا كان دقه يشبه خليطاً به ٩٠٪ من الأيزو أوكتان قيل أن رقمه الأوكتانى ٩٠ وهكذا، كلما ارتفع الرقم الأوكتانى للجازولين كان دقه أقل.



أيزو أوكتان



هبتان عادى

وتتلخص عملية التكسير في معاملة المقطرات الثقيلة تحت ضغط مرتفع وعند درجات حرارة عالية، ويتم فيها تكسير السلاسل الهيدروكربونية الطويلة إلى سلاسل أخرى أقصر منها مشبعة أو غير مشبعة.



مشبع غير مشبع

وبجانب عملية التكرير السابقة تحول الهيدروكربونات مستقيمة السلسلة إلى سلاسل متفرعة أو إلى حلقات. كما تكون فيها بعض الغازات المشبعة وغير المشبعة وبعض فحم الكوك.

وتعرف هذه الطريقة باسم التكرير الحرارى، ويمكن إجراء عملية للتكرير فى وجود حافز مما يساعد على تقليل كل من الضغط ودرجة الحرارة التى يتم عندها التكرير، وعادة ما يتكون الحافز من السليكا والألومينا التى تستعمل على هيئة مسحوق أو أقراص عالية المسامية لزيادة سطح الحافز وزيادة كفاءته، وتعرف هذه الطريقة باسم التكرير الحفزى.

وأهم نواتج عمليات التكرير هو الجازولين الذى يتميز برقمه الأوكتانى المرتفع، وبعض المركبات الحلقية الأروماتية والغازات غير المشبعة مثل الإيثيلين وهى تستعمل فى صناعة البتروكيماويات.

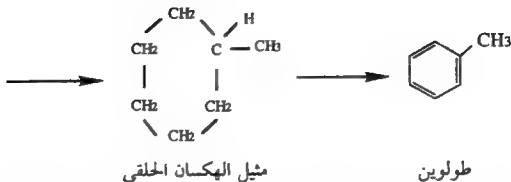
وهناك عدة أنواع لعملية التكرير الحرارى، يستعمل فى أحدها فرن يتكون من عديد من المواشير وتخلط فيه الهيدروكربونات مع كمية صغيرة من البخار فوق الساخن لا تزيد كميته على ٢,٠ من وزن الشحنة، ويساعد ذلك على التبخر الكامل للهيدروكربونات وعلى تخفيض الضغط، ويزيد من كمية الأوليفينات المتكونة. يضاف إلى ذلك أن بخار الماء يساعد على نظافة جدران الأنايب من الكربون المترسب عليها لأنه يتفاعل معه مكونا أول أكسيد الكربون والهيدروجين.

وهناك طريقة أخرى للتكرير الحرارى يستخدم فيها فرن ذو كرات. وتصنع هذه الكرات من السيراميك، وتسخن قبل التشغيل بالهواء الساخن ثم ترفع بواسطة الهواء المضغوط إلى برج التفاعل.

أما النوع الثالث فيتكون فيه الفرن من جزأين كل منهما مبطن من الداخل بالطوب الحرارى، وتتم عمليتا التكرير وتوليد الحرارة فيهما بالتبادل.

ويفضل استخدام الفرن ذى الكرات لأنه يتحمل درجات حرارة أعلى من فرن الأنايب، بالإضافة إلى أنه يعمل تحت ضغط منخفض نسبيا ولا يحتاج التكرير فيه إلى زمن طويل، ولا يحدث به انسداد أو تآكل كما فى حالة فرن الأنايب.

اكتشفت هذه الطريقة بعد الحرب العالمية الثانية، واستخدمت في إنتاج جازولين ذي رقم أوكتاني مرتفع، ويستخدم في هذه الطريقة مقطر النافثا الذى تقع درجة غليانه بين الجازولين وبين الكيروسين، والذي يتركب من هيدروكربونات تزيد في سلاسلها ذرات الكربون قليلا عن سلاسل الجازولين.



وهكذا نجد أن عملية الإصلاح تعطي جازولين ذا رقم أوكتانى مرتفع كما تعطي بعض الأوليفينات وبعض المركبات الأروماتية التي تستخدم في صناعة البتروكيماويات.

### وحدات التحلية أو تنقية المقطرات

تحتوى المقطرات الناتجة من عمليات التقطير على بعض الشوائب أهمها مركبات الكبريت، والمركبات غير المشبعة وبعض المواد الأروماتية.

#### تنقية المقطرات الخفيفة والمتوسطة :

##### إزالة مركبات الكبريت :

أهم مركبات الكبريت التي قد توجد في مقطرات البترول هي غاز كلوريد الهيدروجين وبعض مركبات الثيوفينول المعروفة باسم المركبتان أو بعض مشتقات الثيوفين.

ولا يمكن استخدام المقطرات، مثل الجازولين، في آلات الاحتراق الداخلى إلا بعد إزالة ما بها من مركبات الكبريت؛ وذلك لأن هذه المركبات عندما تحترق في أسطوانات المحرك تتحول إلى حمض الكبريتيك الذي يسبب تآكل الشاير وسطح الأسطوانات ويؤدى إلى تلف المحرك.

وتزال مركبات الكبريت عادة بغسل المقطرات ببعض المواد القلوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم، أو بلمتيت الصوديوم، أو بمعاملتها بكلوريد النحاس. وعند استخدام كلوريد النحاس في إزالة مركبات الكبريت وهي تعرف باسم التحلية «Sweetening»، يجب التخلص من كل آثار النحاس، لأنه يعد حافزا لأكسدة الهيدروكربونات.

وتستعمل هذه الطريقة لإزالة مركبات الكبريت من الجازولين والكيروسين والبولار.

### إزالة المركبات الأروماتية وغير المشبعة :

يؤدى وجود المركبات غير المشبعة والمركبات الأروماتية فى المقطرات المستخدمة كوقود، إلى تكوين سواد صمغية لزجة قد تؤدى إلى سد مسالك «كربوراتير» المحرك، كما أنها تسبب احتراق الوقود بلهب مدخن وتؤدى إلى عدم احتراقه احتراقا كاملا .

وتزال هذه الشوائب برج مثل هذه المقطرات، مثل الكيروسين، مع حمض الكبريتيك المركز فى أبراج خاصة بواسطة الهواء المضغوط، حيث يمتص الحمض هذه المركبات الأروماتية وغير المشبعة .

ويصعب فصل هذه المركبات بعد ذلك من طبقة الحمض، رغم أهميتها الكبرى فى صناعة البتروكيماويات، ولذلك استخدمت طريقة أخرى تعرف باسم طريقة «إديليانو» «Edeleanu» نسبة إلى مبتكرها الكيميائي الروماني الذي ابتكرها عام ١٩٠٧ .

ويستخدم فى هذه الطريقة الأخيرة غاز ثانى أكسيد الكبريت بعد إزالته لامتصاص كل من المواد الأروماتية والمركبات غير المشبعة، ثم يترك الغاز المسال ليتبخر بعد ذلك ويعاد استخدامه بعد إزالته مرة أخرى، على حين يترك وراءه المركبات التى سبق له أن امتصها، وبذلك لا تسبب هذه الطريقة فقدان هذه المواد الهامة التى تستعمل فى صناعة البتروكيماويات .

### تنقية زيوت التشحيم والشموع :

يتكون الجزء المتبقى من عملية التقطير تحت الضغط المخلخل من زيوت على درجة عالية من اللزوجة، هى زيوت التشحيم، ولا تصلح هذه الزيوت للاستخدام فى عمليات التشحيم إلا بعد إزالة ما بها من مواد أروماتية لأنها سريعة التآكل وخاصة عند درجات الحرارة العالية، وكذلك إزالة المواد الأسفلتية التى تكون رواسب وتجعل زيوت التشحيم لا تصلح للخدمة الشاقة .



كذلك يجب إزالة شمع البرافين من هذه الزيوت للحصول على زيت ذى نقطة انسكاب منخفضة، أى يظل سائلا لزجا عند درجات الحرارة المنخفضة.

وعادة ما تزال المواد الأسفلتية باستخلاص زيت التشحيم بالبروبان المسال، وذلك بإمرار تيار البروبان فى اتجاه معاكس لتيار الزيت، ثم يفصل البروبان بعد ذلك ويخبر لإعادة استخدامه.

أما المواد الأروماتية فيتم استخلاصها من زيت التشحيم بواسطة الفرفورال، وهى عملية تساعد كذلك على التخلص من المركبات الحلقية الأخرى من نوع النفثينات. ويعاد تقطير الفرفورال لاستخدامه مرة أخرى وتستخدم المواد الأروماتية التى تم فصلها فى صناعة البتروكيميايات.

ويتم التخلص من الشموع بواسطة البروبان المسال، الذى يساعد كذلك على تبريد الزيوت وفصل ما بها من شمع على هيئة كمكة جامدة تفصل بواسطة مرشحات خاصة.

وعادة ما يعامل زيت التشحيم الناتج بالطفل لتحسين لونه وصفاته وإزالة المواد ذات الرائحة منه، وقد تضاف إليه بعد ذلك إضافات خاصة لجعله زيتا عالى المواصفات.

أما الشمع الناتج من الخطوة الأخيرة، فيعاد تقطيره تحت ضغط مخلخل، ويفصل إلى قطفتين؛ تضاف القططة الأولى منه إلى الزيوت الثقيلة الداخلة فى عمليات التكسير، أما القططة الثانية التى تغلى عند درجات حرارة أعلى من القططة الأولى، فتم تخزئتها إلى ثلاث قطفات متتالية، تتكون الأولى منها من شمع ذى درجة انصهار منخفضة، والثانية من شمع ذى درجة انصهار متوسطة، أما الثالثة فتتكون من شمع عالى الانصهار.

وعادة ما يعامل الشمع بالطفل أو بحمض التريك لتحسين صفاته وإزالة ما قد يكون به من مواد ملونة.

## تفحيم المازوت والزيوت الثقيلة :

فى بعض الأحيان قد لا يعطى البترول الخام عند تقطيره إلا نسبة صغيرة من المقطرات التى تصلح للاستخدام كوقود، على حين يتكون أغلبه من مازوت أو زيوت ثقيلة.

وعادة ما تتم إعادة تسخين هذه الزيوت الثقيلة فيما يعرف باسم عملية التفحيم؛ لأن الناتج النهائى فى هذه العملية هو فحم الكوك.

وتتم هذه العملية عادة فى وحدة مجمعة يتم فيها التقطير أولاً تحت الضغط الجوى المعتاد لفصل الغازات الهيدروكربونية، والجازولين والكيروسين، ثم يدفع المتبقى من عملية التقطير، وهو يعرف باسم المازوت الثقيل، وهو ساخن عند درجة ٧٠٠ سلزيوس إلى برج تقطير تحت ضغط مخلخل وتجمع منه القطفات التالية :

١ - قطفة السولار ودرجة غليانها العليا ٣٦٠ سلزيوس.

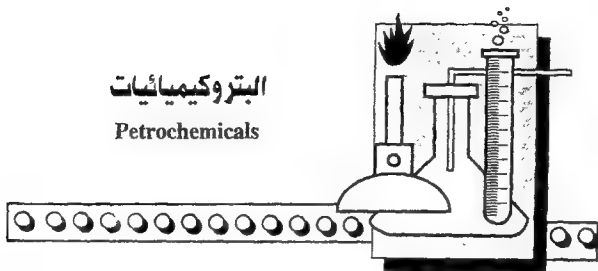
٢ - قطفة زيت الديزل.

٣ - البتيومين وهو المادة التى تتخلف من عملية التقطير.

ويدفع البتيومين وهو ساخن إلى جهاز التفحيم، وتفصل منه بعض الأبخرة التى تعاد تجزئتها، وما يتبقى منه هو فحم الكوك الذى يستخدم فى صناعة الحديد والالومنيوم، وصناعة الأقطاب الكهربائية، كما يستخدم فى صناعة البتروكيميايات وخاصة فى إنتاج الأسيتلين.

البتروكيميائيات

Petrochemicals



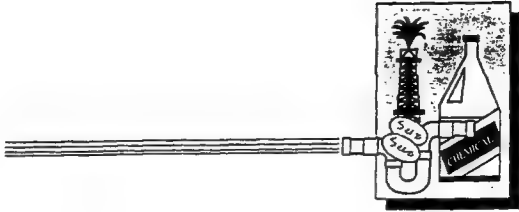
كيميائيات من غازات البترول

كيميائيات من النافثا

ومن فسخم الكوك

كيميائيات من الغاز الطبيعي





كان البترول إلى وقت قريب يستخدم فقط فى إنتاج بعض المقطرات التى تصلح وقودا مثل : الجازولين والكيروسين والسولار وزيت الديزل، وذلك بمعاملته بطرق فيزيائية مثل التقطير تحت الضغط الجوى المعتاد أو تقطيره تحت الضغط المخلخل، ثم بدأت بعد ذلك معاملة هذه المقطرات بطرق أخرى لتحسين خواصها، مثل طرق التكسير الحرارى، والتكسير الحفزي، وعمليات الإصلاح. وأمكن بهذه الطرق الحصول على مواد أخرى جديدة مثل الغازات المشبعة وغير المشبعة وبعض المواد الأروماتية مثل البنزين والطورلين والزايلين وغيرها.

وقد استخدمت هذه المواد فيما بعد فى تحضير كثير من المواد العضوية والمذيبات، وعديد من المنتجات التى نستخدمها كل يوم مثل بعض الأصباغ واللدائن والأدوية والألياف الصناعية، والمطاط، والمنظفات الصناعية وغيرها، وأصبحت كلمة البتروكيميائيات تعنى اليوم المواد الكيميائية والمنتجات المصنعة من البترول.

وقد دخلت كلمة البتروكيميائيات إلى قاموس الصناعات الكيميائية عام ١٩١٦ عندما تمكن كيميائى يدعى «كارلتون إيليس» «Carleton Ellis» فى أثناء الحرب العالمية الأولى من تحضير الكحول الأيزوبيلى من غاز البروبيلين.

وفى عام ١٩٢٠ قامت شركة «ستاندارد أويل» بنيجيرسى بالولايات المتحدة بشراء تفاصيل هذه الطريقة، وأسست مصنعا لهذا الغرض، وتعد هذه الخطوة أولى الخطوات فى سلسلة تصنيع الكيماويات من أصول بترولية.

كذلك بدأت شركة «كاربايد آند كاربون كيميكالز» فى نفس العام فى إنتاج بعض المواد الكيميائية من الغازات غير المشبعة الناتجة من البترول، وتمكنت هذه

الشركة من صنع مركبين من غاز الإثيلين، وخمسة مركبات من غاز البرويلين، زادت فيما بعد إلى نحو ٤١ مركبا من الإثيلين، ونحو ٢٧ مركبا من البرويلين، قبل الحرب العالمية الثانية فى عام ١٩٣٩، مما يبين النمو المتزايد فى صناعة البتروكيميايات.

وقد كانت هناك بعض الاكتشافات المبكرة فى هذا المجال تمت على يد بعض العلماء الألمان، ومثال ذلك اكتشاف «هاير وبوش» «Haber and bosch» عام ١٩١٣، وكانا يعملان بشركة «باسف» «BASF»، طريقة لتحضير النشادر من نتروجين الجو ومن غاز الهيدروجين الذى أمكن بعد ذلك إنتاجه بالأكسدة الجزئية لغاز الميثان، وكذلك اكتشاف «بوش» فى نفس العام، أن ثانى أكسيد الكربون يتفاعل مع الهيدروجين ليعطى بخار الماء وأول أكسيد الكربون.

كذلك كان اكتشاف الكيميائى الألمانى «ميتاش» «Mittasch» عام ١٩١٥، أن غاز التخليق، وهو خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين يعطى الكحول الميثيلى، واحدا من أهم الاكتشافات فى هذا المجال، وساعد ذلك كلا من «فرانز فيشر» و«هانز تروپش» «Franz Fischer & Hans Tropsch» على تحويل غاز الماء، الذى أطلق عليه فيما بعد اسم غاز التخليق، إلى عديد من المركبات الهيدروكربونية ساعدت ألمانيا فى حربها حتى عام ١٩٤٠.

وقد نجحت هذه الطريقة فى إنتاج وقود لمحرك السيارات أطلق عليه اسم «ستول» «Synthol»، وهو اسم مختصر لوصف خليط من عدة هيدروكربونات مع بعض الكحولات والكيونات وغيرها.

كذلك اكتشف الألمانى «أوتو رولن» «Otto Roelen»، عام ١٩٣٤ تفاعلا عرف باسم «تفاعل أوكسو» ثم عرف فيما بعد باسم «تفاعل إدخال مجموعة الفورميل» «Hydroformylation» وفيه يتفاعل غاز الإثيلين مع كل من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون فى وجود حافز من كربونيل الكوبلت ليعطى ألدهيدات يمكن تحويلها إلى كحولات أو إلى أحماض دهنية.

وقد ساعد أيضا اكتشاف كل من «ريب» «Reppe»، و«كوخ» «Koch» عام ١٩٣٩، وهو أن بعض المركبات الأوليفينية تتفاعل مع الكحولات ومع غاز أول أكسيد الكربون لتعطى أحماضا عضوية، وعرف هذا التفاعل باسم «إدخال مجموعة الكربونيل» «Carbonylation».

وقد تمكنت ألمانيا فى أثناء الحرب العالمية الثانية وقبلها بقليل من تحضير نحو ٢٠٠,٠٠٠ طن من وقود المحركات، ونحو ١٠٠,٠٠٠ طن من زيت الديزل، ونحو ٢٠,٠٠٠ طن من زيوت التشحيم، ونحو ٢٠٠٠ طن من الكحولات، و ٥,٠٠٠ طن من المنظفات الصناعية، و ٤٠,٠٠٠ طن من الأخصاض الدهنية، و ٣٠,٠٠٠ طن من الشمع.

وقد تم تحضير هذه المواد الكيميائية من غاز الماء الناتج من تفاعل الفحم الساخن مع بخار الماء، وهو نفس غاز التخليق الذى يحصل عليه اليوم من الأكسدة غير التامة للميثان من الغاز الطبيعى أو البترول، ولهذا فهى تدخل أيضا ضمن البتروكيميائيات فى وقتنا الحالى.

وهكذا نجد أن صناعة البتروكيميائيات تعتمد على عدد محدود من المواد الوسيطة التى تنتج من البترول والغاز الطبيعى، وكذلك من الفحم، ولكن البترول يساهم حاليا بنسبة ٦٠٪ من هذه المواد ممثلة فى بعض الغازات البسيطة مثل الإثيلين والبروبيلين وبعض المواد الأروماتية، كما يساهم الغاز الطبيعى بنسبة تصل إلى نحو ٣٠٪ من هذه المواد، على حين لا يسهم الفحم فيها إلا بنسبة بسيطة لا تزيد على ١٠٪ على أكثر تقدير.

وجدير بالذكر أن اكتشاف تحويل الهيدروكربونات إلى مركبات أكسجينية قد حدث مصادفة عندما قامت إحدى الشركات الأمريكية بمحاولة أكسدة غاز الميثان وبعض الهيدروكربونات الأخرى بواسطة أكسجين الهواء فى وجود عامل مساعد من فوسفات الألومنيوم وأكاسيد بعض الفلزات، وذلك تحت ضغط ٢٠٠ رطل على البوصة المربعة، وعند درجة حرارة نحو ٤٠٠ سلايوس.

ولم يسر تفاعل الأكسدة فى الاتجاه المتوقع، وهو تحول الهيدروكربونات إلى غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء، بل سار فى اتجاه آخر تضمنت الأكسدة الجزئية لهذه الهيدروكربونات، وأدى إلى تكوين عدة مركبات عضوية تحتوى على الأكسجين مثل الكحول الميثيلى والفيورمالدهيد والأسيتالدهايد والأسيتون، وكحولات أخرى مثل الكحول الأيزوبروبيلى والكحول البيوتيل الثانوى وقليل من مثيل إيثيل كيتون.





يستعمل الأكريلونتريل فى صناعة لدائن البولى أكريلونتريل كما يستعمل فى صناعة المطاط ويستعمل جليكول الإثيلين فى صناعة بعض أنواع الطلاء، كما يستعمل فى صناعة بعض الألياف الصناعية، ويضاف إلى ماء التبريد فى محركات السيارات لمنع تجمد الماء فى البلاد الباردة.

كذلك يستعمل الإيثانولامين فى كثير من الأغراض، فهو يستخدم فى صناعة المنظفات الصناعية، وفى صناعة المبيدات، وفى إزالة الغازات أو المواد الحمضية من بعض مقطرات البترول ومن غيرها من المنتجات.

كذلك استخدم الإثيلين فى صناعة الكحول الإيثلى، وكانت الطريقة المستخدمة قديماً تلتخص فى امتصاص الإثيلين فى حمض الكبريتيك ثم تكسير الإستر الناتج بالبخار، ثم استحدثت طريقة أخرى يتفاعل فيها غاز الإثيلين مع بخار الماء مباشرة عند إمرار خليطهما تحت ضغط مرتفع على عامل مساعد مثل حمض الفوسفوريك على حامل من السليكا، وهى طريقة اقتصادية ساعدت على مجابهة الحاجة المتزايدة للكحول.



كحول إيثلى

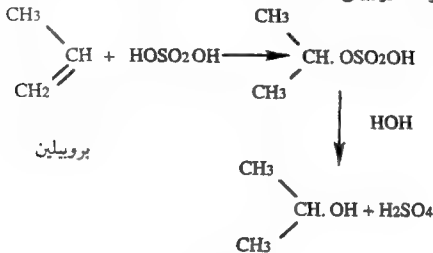
ويستخدم الإثيلين حالياً لإنتاج كثير من المواد الكيميائية مثل الإثير والكلوروفورم وكلوريد الفايثيل والستائرين، وهذه المواد الأخيرة تستخدم فى صناعة كثير من أنواع اللدائن، مثل بولى كلوريد الفايثيل وبولى إستات الفايثيل، والبولى ستائرين، ويدخل بعضها فى صناعة المطاط الصناعى والبويات والمواد اللاصقة وإيثيل السيلولوز وفى غير ذلك من الصناعات.

وقد اكتشفت عام ١٩٣٣ طريقة لتحويل الإثيلين إلى بولى إثيلين وهى إحدى اللدائن الهامة المستخدمة فى كثير من الأغراض.

### كيمياءات من البروبيلين:

يُنتج غاز البروبيلين من عمليات تكسير المقطرات الثقيلة للبترول، وكان أول استخدام له فى تصنيع الكيمياءات عام ١٩٢٠ بطريقة «كارلتون إبليس» التى سبق

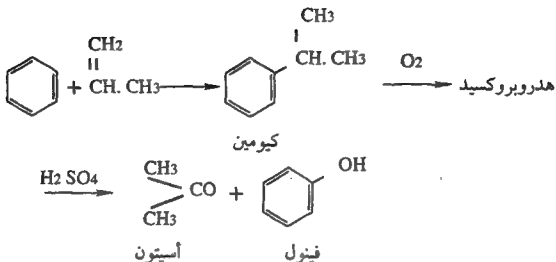
ذكرها، ويمرر فيها الغاز في حمض الكبريتيك، ثم يحلل الإستر الناتج بالبخار معطيا الكحول الأيزوبيلي.



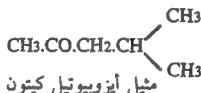
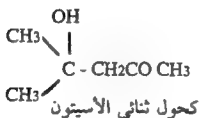
وهذه الطريقة قليلة التكاليف وقد ساعدت على استخدام الكحول الأيزوبروبيلي في كثير من الأغراض، فهو يستخدم كمذيب في صناعة البويات وفي صناعة اللاكيات والورنيشات، وفي بعض مواد التنظيف، ويدخل كذلك في صناعة سائل الفرامل، وفي الزيوت المستخدمة في قطع الفلزات والسباك، كذلك يستخدم الكحول الأيزوبروبيلي مع بعض الإضافات في تحضير بعض زيوت التشحيم وفي تحضير بعض مواد التطهير.

ويستعمل الكحول الأيزوبروبيلي أيضا في تحضير بعض المواد المنكهة من البرتقال والليمون وغيرها من الثمار، وهي مواد تدخل كذلك في صناعة العطور.

ويستخدم الكحول الأيزوبروبيلي كذلك في صناعة الأسيتون الذي ينتج عند أكسدة البنزول في وجود عامل مساعد، وقد ابتكرت طريقة لصناعة الأسيتون في ألمانيا عام ١٩٤٤، ويستخدم فيها البروبيلين كذلك وهي تبدأ بتفاعل البترين مع البروبيلين في وجود عامل مساعد من حمض الفوسفوريك على حامل من الكيسلجور، وينتج في هذا التفاعل مركب الكيومين الذي يؤكسد بعد ذلك بالهواء الجوى معطيا الهيدروبروكسيد الذي يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك إلى الأسيتون والفينول.

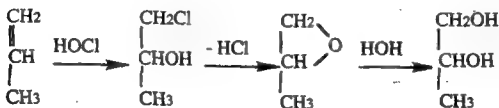


والأسيتون مذيب هام ويدخل في صناعة بعض المذيبات الأخرى مثل كحول ثنائي الأسيتون، ومثيل أيزوبيوتيل كيتون وهي تستخدم في صنع أنواع خاصة من الطلاءات، كما أن كحول ثنائي الأسيتون يختلط جيدا بزيت بذرة الخروع ولذلك يستعمل في تحضير زيوت الفرامل.



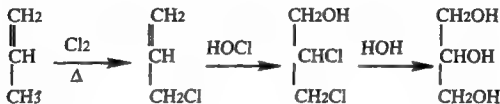
#### Diacetone Alcohol

كذلك استخدم البروبيلين في تحضير مركب أكسيد البروبيلين الذي يستعمل في صنع بعض مبيدات الحشرات كما يستخدم مذيبا لبعض مركبات السليولوز، كما يحول إلى جليكول البروبيلين الذي يستخدم مذيبا للزيوت والشموع كما يستخدم في صناعة الأصباغ وغيرها.



جليكول البروبيلين      أكسيد البروبيلين

كذلك يستخدم البروبيلين في تحضير الجليسرين بتفاعله مع غاز الكلور في درجة حرارة عالية، ثم إضافة حمض الهيكسوكلوروز إلى الرباط الثنائي وتحليل الناتج بالماء.



### جليسرين

والجليسرين مركب هام يستخدم في صناعات متعددة كما في صناعة بعض المفرقات مثل التروجليسرين، وفي صنع أنواع خاصة من الصابون، وفي صناعة بعض الألياف الصناعية، وفي صنع بعض أنواع الزيوت المخلفة، كما يستخدم في الطب.

وقد استخدم البروبيلين حديثا في صنع لدائن البولي بروبيلين بطريق البلمرة، وهي لدائن تتصف بمتانتها وبمقاومتها للأحماض والعوامل الجوية وتستخدم في صنع كثير من الأدوات.

### كيمياءات من البيوتان والبيوتيلين:

استحدثت بعض الطرق الكيميائية قبل الحرب العالمية الثانية مباشرة لتحويل بعض نواتج تقطير البترول التي تحتوي جزيئاتها على عدد قليل من ذرات الكربون إلى جزيئات أكبر منها تصلح للإضافة إلى الجازولين لتحسين رقمه الأوكتاني.

وقد تناولت هذه الطرق تحويل غاز البيوتان الذي يتركب جزيئه من أربع ذرات من الكربون إلى مركب الأيزوأوكتان الذي لا يعطى دقا تقريبا في محركات السيارات، ثم استخدمت هذه الطرق بعد ذلك في صناعة البتروكيماويات

يفصل غاز البيوتان من المقطرات الخفيفة للبترول، ويجانب استخدامه وقودا في المنازل بعد تعبته في أسطوانات، فإنه يعتبر اليوم واحدا من المواد الأساسية في تحضير الكيمياءات من البترول.

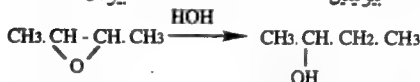
ويحول البيوتان فى إحدى هذه الطرق إلى مركب غير مشبع هو البيوتيلين، وذلك باستخدام حافز من أكسيد الكروم وأكسيد الألومنيوم وهى عملية تعرف باسم «إزالة الهيدروجين» «Dehydrogenation».

وقد استخدم البيوتيلين فى إنتاج كثير من المواد الكيميائية، ومن أمثلة ذلك تحويله أولاً إلى أكسيد البيوتيلين بواسطة حمض الهيسكلوروز، كما فى حالة الإثيلين والبروبيلين، ثم معاملة هذا الأكسيد بكواشف مختلفة، فهو يعطى مركب البيوتانولامين عند معاملة بالناشر، كما يعطى الكحول البيوتيل الثانوى عند معاملة بالماء، وهى مواد تدخل فى صناعة كثير من المنتجات. ويمكن بعد ذلك أكسدة الكحول البيوتيل الثانوى إلى كيتون يعرف باسم مثيل إثيل كيتون، وهو مذيب هام لكثير من الراتينجات والورنيشات، كما يستخدم فى استخلاص الشموع من المقطرات العالية للبترو.



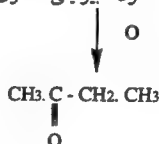
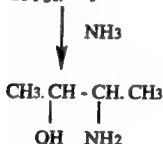
بيوتان

بيوتيلين



أكسيد البيوتيلين

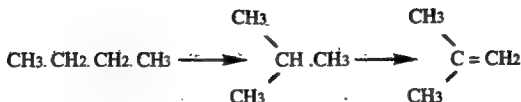
الكحول البيوتيل الثانوى



بيوتانولامين

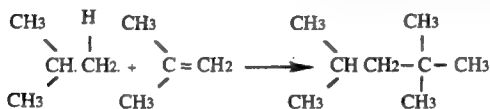
مثيل إثيل كيتون

ويمكن تحويل البيوتان مستقيم السلسلة إلى الأيزوبيوتان عند معاملة بالضغط والحرارة فى وجود حافز من كلوريد الألومنيوم اللامائى المرسب على الألومينا، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل «الأسمرة» «Isomerization»، ثم ينزع بعض الهيدروجين من جزيء الأيزوبيوتان ليتحول إلى مركب غير مشبع هو «الأيزوبيوتيلين».



أيزوبيوتيلين      أيزوويوتان

وقد استخدم هذا التفاعل في تحضير مركب الأيزوأوكتان، وذلك بإضافة الأيزوويوتان إلى جزيء الأيزوبيوتيلين في وجود حمض الكبريتيك، وهو تفاعل يعرف باسم «الأكلة» (Alkylation).



أيزوويوتيلين      أيزوويوتان      أيزوأوكتان

كذلك يمكن إضافة جزيئات الأيزوبيوتيلين بعضها إلى بعض عن طريق الروابط الثنائية، وهو تفاعل يتم في وجود حمض الكبريتيك، ويعرف باسم تفاعل «البلمرة» (Polymerization)، ويعطى هذا التفاعل عند إيقافه عند حد تكوين «الدايمر» (Dimer) [أى جزيء يتكون باتحاد جزيئين من الأيزوبيوتيلين معا] مركبا يعرف باسم الأيزوأوكتين الذى يمكن اختزاله إلى الأيزوأوكتان.

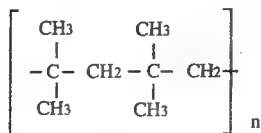


أيزوأوكتين

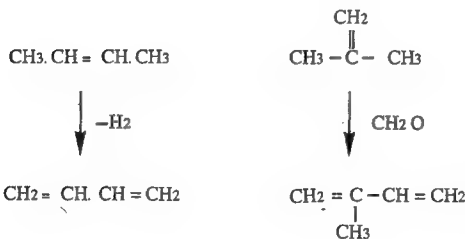


أيزوأوكتان

وباستمرار عملية بلمرة الأيزوبيوتيلين يتكون نوع من اللدائن يعرف باسم لدائن الأيزوبيوتيلين، وصيغتها الكيميائية:



كذلك يحول البيوتيلين إلى البيوتاديين بواسطة تفاعل نزع الهيدروجين، ويستخدم البيوتاديين الناتج في صناعة المطاط الصناعي، كما يحول الأيزوبيوتيلين إلى مركب الأيزوبرين بتفاعله مع الفورمالدهيد في وجود عامل مساعد عند ١٠٠° سلزيوس، ويتكون في هذا التفاعل مركب وسيط هو «٤،٤ - ثنائي مثيل ميتا دابوكسان» الذي ينحل بعد ذلك إلى الأيزوبرين والفورمالدهيد الذي يعاد استخدامه، أما الأيزوبرين فيستعمل في صناعة أنواع من المطاط.



بيوتاديين

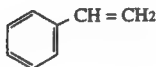
أيزوبرين

## إنتاج الكيمبائيات من النافثا:

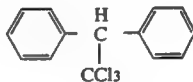
يستخدم مقطر النافثا الذى تقع درجة غليانه بين الجازولين والكيروسين فى تخضير عدد كبير من المواد العضوية الهامة فى الصناعة، وتتكون هذه المواد من النافثا المحتوية على نسبة كبيرة من النفثينات وبعض المواد الأروماتية، وهى تتحول عند معاملتها بطريقة الإصلاح فى وجود البلاتين إلى مواد أروماتية أساسية مثل البنزين والطورلين والزايلين. كذلك تتحول بعض السلاسل الهيدروكربونية المتفرعة إلى مركبات حلقة أروماتية فى هذه العمليات.

ويستخدم البنزين كمادة أساسية فى كثير من الصناعات، فهو يعطى مركب الستايرين عند معاملته بالإيثيلين فى وجود حافز، وبذلك يعتبر مادة أولية فى صناعة لدائن البولى ستايرين وبعض أنواع المطاط الصناعى.

كذلك يستخدم البنزين فى صنع أنواع من المييدات مثل د. د. ت، ومركب ميثاكلور، كما يستخدم فى صنع بعض المنظفات الصناعية عن طريق تفاعل الأكلة مع بعض مقطرات الكيروسين مثل مادة سلفونات دوديسيل البنزين وفى صنع مواد هامة أخرى مثل الجامكسان والأنيلين والبتزيدين وأصبغ الآزو وغيرها.



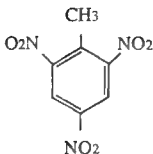
ستايرين



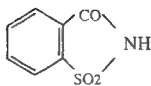
د.د.ت

أما الطورلين فيستخدم فى صناعة بعض المواد شديدة الانفجار مثل ثلاثى نetro الطورلين (ت. ن. ت) [T. N. T]، كما يستخدم فى صنع بعض المواد الهامة مثل السكرارين الذى تزيد حلاوته على حلاوة السكر بنحو ٢٠٠ مرة، وكذلك فى صنع مادة «كلورامين - ت» المستخدمة فى عمليات التطهير، وفى تخضير البنزالدهيد وحمض البنزويك ومركبات الطورلويدين وبعض أصباغ الآزو وغيرها.

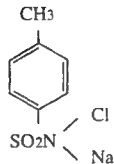




ثلاثى نيترو تولوين



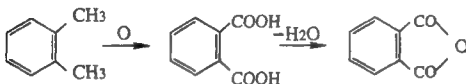
سكارين



كلورامين - ت

ويتكون الزايلين الناتج من النافثا من ثلاثة أيسومرات، هي أورثو - زايلين، وميتا - زايلين، وبارا - زايلين.

ويتكون أورثو - زايلين بعد أكسدته فى صنع أنهيدريد الفثاليك الذى يدخل فى صناعة لدائن الالكيد وبعض الأصماغ والورنيشات، كما يستخدم فى صنع بعض الأدوية مثل بعض مركبات السلفا وغيرها.

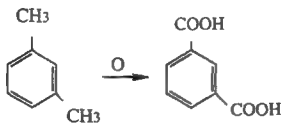


أورثو زايلين

حمض الفثاليك

أنهيدريد فثاليك

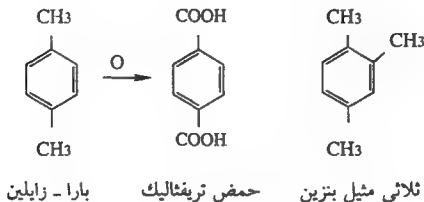
كذلك يستخدم ميتا - زايلين بعد أكسدته إلى حمض أيزوفثاليك، فى صنع أنواع من اللدائن واللاكيهات والدوكو.



ميتازايلين

حمض أيزوفثاليك

أما بارا - زيلين فهو يؤكسد كذلك إلى حمض تريفتاليك الذى يستخدم بعد ذلك فى صنع بعض الألياف الصناعية مثل ألياف التريلين وغيرها .



كذلك يفصل من عمليات إصلاح النافثا بعض المركبات الأروماتية الهامة الأخرى، ومنها مركب ثلاثى مثيل البنزين، الذى استخدم فى تحضير بعض الأحماض العضوية متعددة الهيدروكسيل المستخدمة فى صنع أنواع خاصة من الطلاء كما استخدم كمادة وسيطة فى صناعة بعض الأدوية والأصباغ .

ويتج أيضا من عمليات إصلاح النافثا مواد استخدمت فى صنع كحولات البوتانول [٤ ذرات من الكربون] والأوكتانول [ثمان ذرات من الكربون] وهى مواد هامة تستخدم فى تركيب أنواع متعددة من المذيبات .

## كيمياءات من فحم الكوك:

يستخدم الكوك الناتج من تفحيم المازوت والبتيومين فى صناعة عدة كيمياءات، وهو يتميز عن فحم الكوك الناتج من التقطير الإتلافى للفحم فى أنه يحتوى على نسبة ضئيلة من المواد المعدنية.

ويمكن الحصول على غاز الأسيتلين من الكوك، وذلك بتحويله أولا إلى كربيد الكالسيوم بتسخينه مع الجير الحى (أكسيد الكالسيوم) فى فرن كهربائى.



### كربيد كالسيوم

ويحتاج فرن كربيد الكالسيوم إلى نحو ٣٠٠٠ كيلو وات ساعة لكل طن من الكربيد وتصل درجة حرارة الفرن إلى أكثر من ٢٠٠٠° سلزيوس، ويتم الحصول على كربيد الكالسيوم عند هذه الدرجة على هيئة سائلة، ولذلك يصب عادة فى قوالب يمكن نقلها بسهولة.

ويستخدم كربيد الكالسيوم فى الصناعات الكيميائية لتوليد الأسيتلين بعيدا عن معامل التكرير، حيث إن الصناعات الكيميائية التى يستخدم فيها الأسيتلين الناتج من عمليات التكسير يجب أن تقام بجوار معامل التكرير المنتجة لهذا الغاز. يضاف إلى ذلك أن الكوك الناتج من عمليات تفحيم البترول لا يستخدم كوقود فقط، ولكن يستفاد منه بهذه الطريقة فى تكوين مركب ثمين مثل الأسيتلين.

ويتبع الأسيتلين بتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء.



ويعطى الطن الواحد من كربيد الكالسيوم نحو ثلث طن من الأسيتلين الخام، الذى يمكن تنقيته من الشوائب مثل النشادر والزرنيخ بغسله فى حمض الكبريتيك، ثم بمحلول هيدروكسيد الصوديوم.

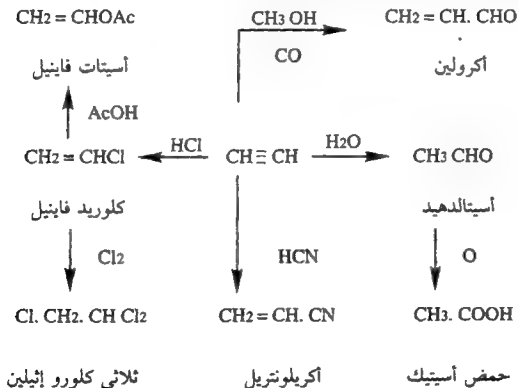
والأسيتلين الناتج من هذه العملية أقل تكلفة من غاز الأسيتلين الناتج من تكسير الهيدروكربونات البترولية، بالإضافة إلى أنه عالى النقاوة، إذ تصل نقاوته

إلى نحو ٩٩,٥ / يضاف إلى ذلك أن كبريد الكالسيوم يعتبر مصدرا لإحدى المواد المستخدمة فى إخصاب التربة الزراعية، وهى مادة سيناميد الكالسيوم التى تنتج عند تسخينه مع التروجين فى فرن كهربائى.

ويستخدم الأسيتلين كمادة بادئة فى تصنيع كثير من الكيمائيات مثل مركب الأكرولين الذى يتكون منه عند تفاعله مع كحول وأول أكسيد الكربون. كذلك يتفاعل الأسيتلين مع الماء فى وجود عامل مساعد ليعطى الأسيتالدهيد الذى يؤكسد إلى حمض الخليك.

ويمكن صنع بعض المذيبات الهالوجينية من الأسيتلين بتفاعله مع غاز الكلور، مثل «ثلاثى كلورو إثيلين»، كما يتفاعل مع غاز كلوريد الهيدروجين ليعطى كلوريد الفايثيل ثم أسيتات الفايثيل، وتصنع منهما لدائن الفايثيل.

ويتكون كذلك مركب الأكريلونتريل عند تفاعل الأسيتلين مع سيانيد الهيدروجين، ومركب الأكريلونتريل يتكون فى وجود عامل مساعد من كلوريد النحاسوز، وهو يستخدم فى صنع لدائن البولي أكريلونتريل وفى صنع بعض الألياف الصناعية وبعض أنواع المطاط الصناعى.



كيمائيات هامة من الأسيتلين

وهناك نواتج ثانوية هامة لهذه العملية، فيمكن صنع الكحول الميثيلي من غاز أول أكسيد الكربون والهيدروجين، وكذلك صنع الفورمالدهيد بأكسدة أبخرة الكحول الميثيلي بالهواء في وجود عامل مساعد من الفضة.



ويلاحظ أن غاز الهيدروجين يحصل عليه من البترول، ويمكن استخدام الفينول، وهو أيضا منتج بترولي، مع الفورمالدهيد لتصنيع لدائن الفينول فورمالدهيد.

## كيمياءات من الغاز الطبيعي:

يوجد الغاز الطبيعي في بعض الأحيان مصاحبا لزيت البترول، كما قد يوجد أحيانا في مكامن خاصة في باطن الأرض.

ويتكون الغاز الطبيعي أساسا من غاز الميثان، وهو يستخدم حاليا وقودا وفي إدارة محطات توليد الكهرباء، وفي تسيير وسائل النقل والمواصلات، وكذلك في صناعة عديد من البتروكيميايات.

ويمكن القول أن البترول قد حل محل الفحم كمصدر للطاقة ولكثير من الكيمياءات منذ نهاية القرن التاسع عشر، وأن الغاز الطبيعي قد بدأ يحل محل البترول في هذا المجال في نهاية القرن العشرين، وقد يصبح منافسا له تماما في خلال القرن الحادى والعشرين، وخاصة أن إحراق الغاز الطبيعي لا يسبب تلوثا للبيئة والهواء، لخلوه من الكبريت.

وقد بلغ الاستهلاك العالمى من البترول عام ١٩٨٨ نحو ٣٠٢٠ مليون طن، استخدم منه نحو ٢٥ ٪ فى إدارة محطات توليد الكهرباء، ونحو ٧ ٪ فقط فى صناعة الكيمياءات، على حين استخدم الباقي منه وقودا فى المصانع وفى وسائل النقل وغيرها.

كذلك بلغ الاستهلاك العالمى من الغاز الطبيعي عام ١٩٨٨ نحو ١٧٠٠ مليون طن، وهو قدر يصل إلى نحو نصف استهلاك البترول فى نفس العام، واستخدم منه نحو ٧ ٪ كذلك فى صناعة الكيمياءات.

ويتضح من ذلك أن هناك تقاربا كبيرا بين كل من كمية البترول وكمية الغاز المستخدمتين فى صناعة الكيمياءات، وهى تصل فى الحالة الأولى إلى نحو ٢٠٠ مليون طن من البترول، وفى الحالة الثانية إلى نحو ١٢٠ مليون طن من الغاز.

وكانت أولى خطوات تحويل الغاز الطبيعي إلى كيمياءات عن طريق معاملته ببخار الماء عند درجة حرارة عالية وفى وجود حافز مثل فلز النيكل، فيتحول الميثان، وهو المكون الرئيسى للغاز الطبيعي، إلى خليط من غازى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون، وهو خليط عرف باسم «غاز التخليق» «Synthesis Gas».



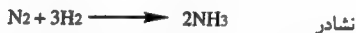
### غاز التخليق

ويحتاج تفاعل غاز الميثان مع بخار الماء إلى درجة حرارة عالية لأنه تفاعل ماص للحرارة، ولذلك يمر خليط البخار والميثان في أنبوية لا يزيد قطرها على ١٠ ستيمرات، وقد يصل طولها إلى نحو ١٥ مترا. ويحتوي الفرن الواحد على مئات من هذه الأنابيب المسخنة إلى نحو ٩٠٠ سلزيوس وتحت ضغط ٢٠ بار.

ويلاحظ أن هناك تفاعلا ثانويا آخر يحدث بين بخار الماء وبين أول أكسيد الكربون تحت هذه الظروف، ويؤدي هذا التفاعل إلى تكوين مزيد من غاز الهيدروجين الذي يستخدم في صناعات أخرى مثل صناعة النشادر من تروجين الهواء.



وهكذا كانت أولى المواد الكيميائية التي صنعت من الغاز الطبيعي هي الكحول الميثيلي والنشادر.



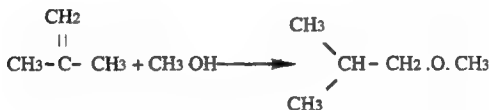
ويتم التفاعل بين غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون لتكوين الكحول الميثيلي بطريقة سبق أن استخدمتها شركة الصناعات الكيميائية الإمبراطورية [ ICI ] عام ١٩٧١، وهي تلخص في إمرار خليط الغازين على عامل مساعد من النحاس عند ٢٥٠ سلزيوس وتحت ضغط ١٠٠ بار.

وقد أجريت بعض التحسينات على هذه الطريقة في الولايات المتحدة الأمريكية، وذلك بإجراء التفاعل بين غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون في وسط سائل يسهل فيه انتقال الحرارة بكفاءة عالية، واستخدم لذلك وسطا من زيت معدني لا يختلط بالكحول الميثيلي الناتج في التفاعل، ويسهل بذلك فصله عن هذا الوسط. وقد أقيمت وحدة تجريبية تعمل بهذا الأسلوب عام ١٩٨٤ أنتجت نحو ثمانية أمتار مكعبة من الكحول الميثيلي في اليوم.

وقد أفادت طرق تحضير الكحول الميثيلي من الغاز الطبيعي فى مقابلة الحاجة الماسة إلى إنتاج كميات كبيرة من هذا الكحول لإضافته إلى الجازولين بدلا من رابع إيثيل الرصاص منعا لتلوث الجو.

وقد كان الكحول الميثيلي يصنع قبل ذلك بطريقة التقطير الإتلافى للخشب، وهى طريقة لا تعطى إلا كميات صغيرة منه لا يمكن أن تكفى لإضافتها إلى الكميات الهائلة من الجازولين التى تستهلك كل يوم.

ويضاف الكحول الميثيلي إلى الجازولين بنسبة تصل إلى نحو ٥ ٪ وتضاف معه بعض الكحولات الأخرى مثل الكحول البيوتيلي الثلاثى. كذلك يستخدم الكحول الميثيلي فى صناعة الإثير الميثلى البيوتيلي، وهو يتكون بتفاعل الكحول الميثلى مع الأيزوبيوتلين.



الإثير الميثلى البيوتيلي

وجدير بالذكر أن هذا الإثير يضاف كذلك للجازولين لتحسين خواصه وزيادة رقمه الأوكتانى، وقد بلغت كمية هذا الإثير التى تم إنتاجها عام ١٩٤٤ نحو ٢٠ مليوناً من الأطنان مما يدل على مقدار الحاجة إلى إنتاج كميات كبيرة من الكحول الميثلى، ويدل كذلك على الأهمية القصوى لصناعة البتروكيميايات.

كذلك تم تحضير حمض الخليك من الكحول الميثلى بتفاعله مع غاز أول أكسيد الكربون [تفاعل الكربنة] واستخدم فى هذا التفاعل حافز من فلز الكوبالت.





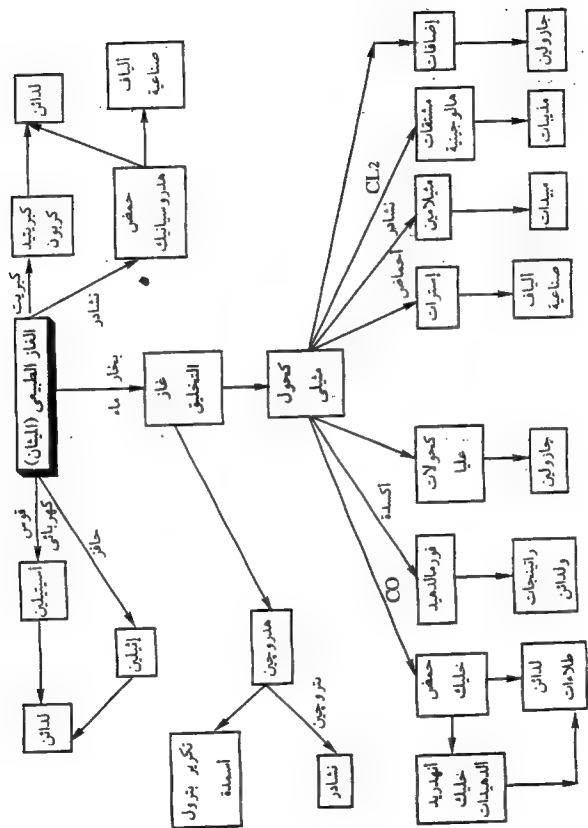
وقد أجريت بعد ذلك عدة بحوث عام ١٩٨٠ لتحويل الميثان مباشرة إلى كمحول وغيره من الهيدروكربونات دون الحاجة إلى المرور بخطوة غاز التخليق.

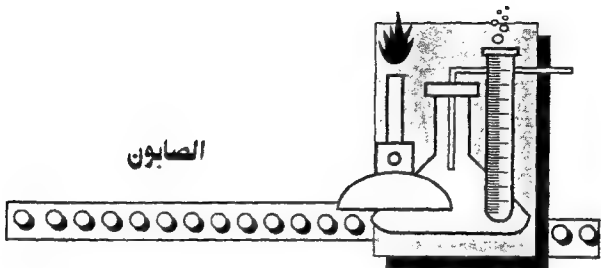
وقد اكتشف كيميائي بريطاني يدعى «تشات» J. Chatt عام ١٩٦٠، أن فلز الروثينيوم له القدرة على كسر الرابطة الكيميائية بين الكربون والهيدروجين في جزيء الميثان، وذلك في درجات حرارة متوسطة نسبيا مع تكوين بعض المجموعات التالية:



ثم تتفاعل هذه المجموعات بعد ذلك لتكوين بعض الأوليفينات مثل الإيثيلين كما أن بعضها يعطى الإيثان. كذلك تبين أن بعض الفلزات الأخرى مثل التيتانيوم، والزركونيوم، والهافنيوم لها نفس هذه القدرة.

وقد طبقت طريقة مماثلة عام ١٩٨٢ في شركة يونيون كاربايد الأمريكية، ونجحت في تحويل الميثان صناعيا إلى الإيثان والإيثيلين مباشرة، مما يعد نجاحا كبيرا في تحويل الغاز الطبيعي إلى مركبات كيميائية دون المرور بخطوة غاز التخليق. كذلك تم تحويل الميثان إلى أسيتلين بإمراره في قوس كهربائي مع الهواء. كما قامت شركة ديون بإنتاج جليكول الإيثيلين من الميثان عن طريق تحويله إلى غاز الإيثيلين.



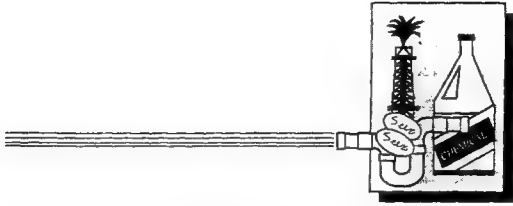


الصابون

تركيبه الكيميائي وأنواعه المختلفة  
تحضيره من الزيوت والدهون  
الفعل المنظف للصابون







لم يكن الصابون الذى نستعمله اليوم معروفا لدى القدماء، ولكن المعتقد أن بعض الحضارات القديمة مثل حضارة المصريين القدماء، والسومريين والحثيين، كانوا يستخدمون بعض العصارات القلوية لبعض النباتات، أو الرماد القلوى المتبقى بعد حرقها، فى تنظيف أيديهم وأدواتهم.

ومن المعتقد أن الصابون لم يعرف إلا نحو عام ٦٠٠ قبل الميلاد، فقد كان الفينيقيون يحضرونه بتسخين دهن الماعز مع رماد بعض الأعشاب والأخشاب القلوية، والغنية بكميات البوتاسيوم، فى وجود قدر صغير من الماء، وكانوا يتركون هذا الخليط ليبرد ويتحول إلى مادة تشبه الشمع فى ملمسها ولكنها تحدث بعض الرغبة عند رجها مع الماء، وتساعد على التنظيف مشابهة فى ذلك للصابون فى مظهره العام وفى خواصه.

وتشبه هذه العملية إلى حد كبير عملية التصبن التى نستخدمها اليوم فى تحضير الصابون وإن اختلفت معها قليلا فى بعض تفاصيلها.

ويبدو أن صناعة الصابون قد انتقلت بعد ذلك إلى بلاد الإغريق والرومان بواسطة البحارة الفينيقيين الذين كانوا يجوبون بسفنهم مياه البحر المتوسط، ثم انتشرت هذه الصناعة فيما بعد فى كثير من الأقطار الأخرى.

وقد ازدهرت صناعة الصابون فى القرن الحادى عشر فى فينيسيا، ولكن بعض الحكام فى ذلك الزمان كانوا يفرضون ضرائب مرتفعة على صناعة الصابون ولذلك لجأ كثير من الناس إلى صنع الصابون فى منازلهم.

وقد توفقت صناعة الصابون نفسها في خلال بعض الوسطى في أوروبا لأن الكنيسة في ذلك الوقت كانت ترى أن تعرية جسم الإنسان عمل محرم ومناف للأدب، حتى ولو كان الإنسان وحده وكان هدفه الاستحمام

ولم ينحصر هذا الوصف كثيرا، وخاصة عندما تقدمت معرفة الإنسان، واتضح له أن البكتريا هي السبب الرئيسي في انتشار كثير من الأمراض، ولذلك عادت صناعة الصابون إلى الازدهار بسبب انتشار النظافة بين الناس.

وكان الصابون طوال هذه المدة يصنع بطريقة مشابهة للطريقة التي كان الفينيقيون يصنعونها بها، ثم تطورت هذه الصناعة فيما بعد، ويعتقد أن العرب هم أول من صنع الصابون الجامد الذي انتقلت صناعته بعد ذلك إلى أوروبا.

وكان العرب يصنعون الصابون من زيت الزيتون، وقد وصف «داود الأنطاكي» طريقة لصناعة الصابون من زيت الزيتون والقالى والكلس، وكذلك ذكر «أبو بكر الرازي» طريقة لصناعة الجليسرين من زيت الزيتون

وكانت صناعة الصابون صناعة هامة في بعض الأقطار العربية، وخاصة في منطقة الشام، في نابلس ودمشق وحلب، وكان يصدر منها إلى كثير من الأقطار الأخرى.

### التركيب الكيميائي للصابون:

الصابون المعتاد عبارة عن ملح من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لبعض الأحماض العضوية ذات السلاسل الكربونية الطويلة.

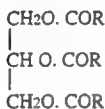
وتوجد هذه الأحماض في مجموعة من المواد التي يطلق عليها اسم «الليبيدات» «Lipids»، وهي المجموعة التي تسمى إليها أغلب الزيوت والدهون المعروفة، ولذلك تعرف باسم الأحماض الدهنية، وهي توجد في هذه الزيوت والدهون على هيئة إسترات مع الجلسرين

وجدير بالذكر أن تصنيف بعض هذه الليبيدات إلى زيوت أو دهون إنما بيأساسا على الفرق في حالتها الطبيعية، فالدهن هو ما كان جامدا عند ٢٠ ملزيوس، أما الزيت فهو ما بقي سائلا عند هذه الدرجة

وتوجد هذه الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كذلك فى الشموع الحيوانية والنباتية، فهى توجد مثلاً فى شمع «Spermaceti» على هيئة إستر مع كحول «الستاييل» «Cetyl Alcohol»، وهو الشمع الذى يحصل عليه من رأس الحوت. ويتكون كحول الستاييل من ست عشرة ذرة من ذرات الكربون [ C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH ]، على حين يتكون شمع عسل النحل من إسترات للأحماض الدهنية مع كحولات تحتوى جزيئاتها على نحو C<sub>24</sub> - C<sub>34</sub> من ذرات الكربون.

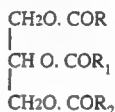
ويوجد بالدهون الطبيعية نحو خمسين حمضاً دهنياً، بعضها مشبع وبعضها الآخر غير مشبع، وقد يحتوى الدهن الواحد على عشرة أحماض دهنية أو أكثر فى تركيبه.

ونظراً لأن الجليسرين كحول به ثلاث مجموعات هيدروكسيل، فإن الجليسرید الناتج من اتحادها مع الأحماض الدهنية، وهو الدهن، قد يحتوى على ثلاثة أنواع مختلفة من الحمض، أو قد يتكون من ثلاثة جزيئات من حمض واحد.



جليسرید بسيط

يتكون من حمض دهنى واحد



جليسرید مختلط

به ثلاث مجموعات حمض مختلفة

ومن الملاحظ أن أغلب الأحماض الدهنية التى تدخل فى تركيب الدهون والزيوت الطبيعية، تتكون جزيئاتها من عدد زوجى من ذرات الكربون، وقد تم عزل كل هذه الأحماض من حمض السيوتريك الذى يوجد فى الزبد، ويتكون جزيه من أربع ذرات من الكربون إلى حمض السيروتيك الذى يتكون من ستة وعشرين ذرة من ذرات الكربون.



حمض السيروتيك

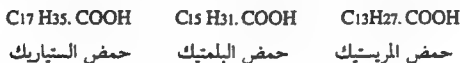
Cerotic Acid



حمض السيوتريك

Butyric Acid

وأغلب الأحماض الدهنية شيوعاً في الدهون الطبيعية هي حمض البلمنيك وحمض المريستيك، وحمض الستريك



وهذه الأحماض الثلاثة السابقة أحماض مشبعة، ولكن حمض الأوليك  $[C_{17}H_{33}COOH]$ ، وهو حمض غير مشبع يعد من أكثر الأحماض الدهنية انتشاراً، حتى إنه يقال أنه يندر أن يوجد دهن طبيعي خالٍ من هذا الحمض. وهناك أحماض دهنية أخرى غير مشبعة مثل حمض لينولييك  $[C_{17}H_{31}COOH]$  وحمض لينوليك  $[C_{17}H_{29}COOH]$  وهذا الأخير له أهمية خاصة حيث إنه يكون نحو ٦٠ ٪ من زيت بذر الكتان وهو زيت جفوف يستخدم في صنع الطلاء والورنيشات.

كذلك هناك حمض دهني هام وهو حمض رسينولييك  $[C_{17}H_{32}(OH).COOH]$  وهو يدخل في تركيب نحو ٩٠ ٪ من الجليسيريدات التي يتكون منها زيت الخروع الذي يستخدم في بعض الأغراض الطبية وفي صنع زيوت الفرامل وغيرها.

ويتضح من ذلك أهمية هذه الأحماض الدهنية، فمنها يصنع الصابون، وتستخدم في كثير من الأغراض الصناعية الأخرى، كما أنها تعتبر مصدراً هاماً من مصادر الطاقة في جسم الإنسان فهي تتأكسد على عدة خطوات تفقد في كل منها ذرتين من ذرات الكربون على هيئة حمض الخليك، وينطلق فيها قدر من الطاقة يستغله الجسم في عملياته الحيوية.



وقد حضرت بعض هذه الأحماض الدهنية طويلة السلسلة بأكسدة قسفات من الشمع البرافيني بالهواء في وجود برمنجنات البوتاسيوم، وقد استخدمت هذه الطريقة في ألمانيا، وعادة ما تحدث عملية الأكسدة في وسط السلسلة الهيدروكربونية، فتتأكسد السلاسل المحتوية على ٤٠ ذرة من ذرات الكربون معطية أحماضاً دهنية تحتوي جزيئاتها على ٢٠ ذرة من ذرات الكربون.

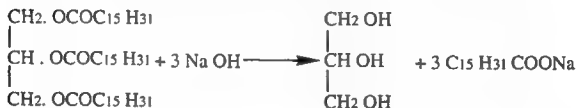


وقد استخدمت بعض هذه الأحماض فى ألمانيا فى زمن الحرب فى صنع الصابون، كما استخدمت جلسريداتها على هيئة دهون فى تحضير الطعام، أما الأحماض التى تحتوى جزيئاتها على عدد أصغر من ذرات الكربون، نحو C4 - C9، فقد استخدمت إستراتها مع الكحولات طويلة السلسلة فى صنع المواد الملدنة المستخدمة فى صناعة اللدائن، واستخدمت الأحماض ذات الجزيئات الكبيرة فى صنع أنواع من الشحوم والمزلقات.

### تحضير الصابون من الزيت أو الدهون:

يتضح مما سبق أن الزيت أو الدهن عبارة عن إسترات تكونت بتفاعل الأحماض مع الجلسرين، فهى سريعا ما تتحلل مائيا فى وجود القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم، أو هيدروكسيد البوتاسيوم، وينتج فى هذا التفاعل كل من الجلسرين وملح الحمض الدهنى الذى يعرف بالصابون. ويطلق على هذا التفاعل اسم «التصبن» «Saponification».

ويمكن أن نتخذ دهن «البلتين» [ثلاثى بلميتات الجلسرين]، مثالا لهذا التفاعل حيث يتكون فيه الجلسرين وبلميتات الصوديوم (الصابون).



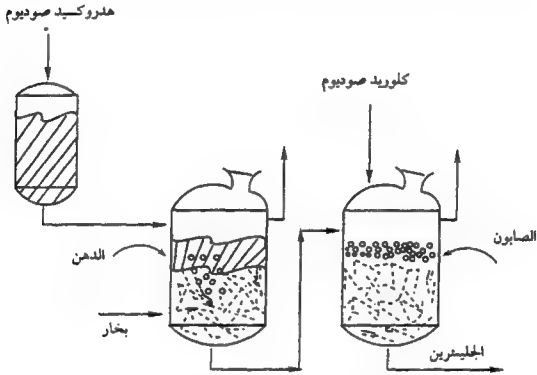
صابون بلميتات الصوديوم      جلسرين      ثلاثى بلميتات الجلسرين

وتستخدم فى عملية التصبن أنواع مختلفة من الزيوت، مثل زيت الزيتون، أو زيت جوز الهند، أو زيت النخيل، وكذلك بعض أنواع من الدهون الحيوانية.

وتتكون بعض هذه الزيوت والدهون من خليط من الجليسريدات تختلف فيها أنواع الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبها، ولكن هذا لا يؤثر كثيرا على نوع الصابون الناتج.

وأهم طرق تحضير الصابون هى الطريقة التى يتصبن فيها الزيت أو الدهن بواسطة محلول قلوى مخفف.

وتتم هذه العملية بوضع الزيت أو الدهن المنصهر فى وعاء كبير الحجم، قد تصل سعته إلى نحو ٣٠ طنا من الزيت، ثم يضاف إليه محلول الصودا الكاوية، أو البوتاسا الكاوية بحيث لا يزيد تركيز هذا المحلول على ١٠ ٪، ويعبر بعد ذلك فى هذا الخليط تيار من البخار يرفع درجة حرارته إلى درجة الغليان.



ويساعد البخار كذلك على تقليب خليط الزيت والقلوى، ومزج مكوناته جيدا ضمانا لاستكمال عملية التحلل المائى (التصبن) إلى نهايتها. وعادة ما يضاف مزيد من محلول الصودا الكاوية على دفعات من وقت لآخر فى أثناء عملية الغليان.

وعند انتهاء عملية التصبن يسحب المحلول المائى الساخن ثم يعامل بقدر محسوب من كلوريد الصوديوم مما يساعد على طرد الصابون من المحلول لعدم قابليته للذوبان فى محلول الملح، وينفصل الصابون على هيئة حبيبات تتجمع معا فيما يشبه الجبن، وتطفو على سطح المحلول. وعند هذه المرحلة يسحب المحلول المائى من قاع وعاء التفاعل، وهو يحتوى على الملح وعلى الجليسرين الناتج من عملية التصبن.

ولا يكون الصابون الناتج فى هذه الحالة نقيا تماما، ولكنه ما زال محتويا على قليل من الزيت أو الدهن غير المتصبن، ولذلك يعاد غليانه مرة أخرى مع كميات متتابة من محلول الصودا الكاوية حتى تتم عملية التصبن تماما.

ويترك المحلول ليجرد، ثم يفصل منه الصابون الطافى على سطحه وتضاف إليه بعد ذلك الإضافات المناسبة، ويصب فى قوالب متعددة الأشكال أو يقطع بعد تصلبه إلى قطع متساوية الحجم.

ويمكن استخدام الصابون الناتج فى هذه المرحلة فى الاستخدامات المنزلية المعتادة، أما إذا تطلب الأمر تحضير نوع فاخر من الصابون، فيجفف الصابون جزئيا، ثم تضاف إليه بعض العطور والألوان المناسبة، وقد يضاف إليه قليل من الجلسرين.

ويصنع الصابون الجامد عادة من أملاح الصوديوم للأحماض العضوية الدهنية، أما الصابون الناعم «Soft Soap» فيصنع من أملاح البوتاسيوم.

وهناك نوع من الصابون يحضر من ملح البوتاسيوم لبعض هذه الأحماض الدهنية والجلسرين، ويرسب من الكحول الإيثيلى بعد ذلك على هيئة كتل شفافة ملساء.

ويصنع حاليا نوع من الصابون الذى تنتشر بداخله بعض فقاعات الهواء، وهو يعرف باسم «الصابون العائم» لأنه أخف من الماء ويطفو على سطحه، وبذلك يوفر على من يستخدمه مشقة البحث عنه فى قاع إناء الغسيل أو فى قاع حوض الاستحمام «البانيو».

وقد اكتشف هذا الصابون العائم مصادفة، نتيجة لخطأ غير مقصود وقع فيه أحد العمال المشرفين على صناعة نوع من الصابون المعطر، فقد ترك هذا العامل القلاب الذى يحرك شحنة الصابون الساخن دائرا، وذهب لتناول الغذاء. وقد أدى تقلب الصابون لهذه المدة الطويلة، إلى امتصاصه لقدر كبير من فقاعات الهواء فى داخله. ولم يخطر العامل رؤساءه بما حدث، وقام بصب الصابون فى القوالب كالمعتاد.

وقد اكتشف القائمون على صنع الصابون فيما بعد، أن هذه الدفعة من قطع الصابون أصبحت أخف وزنا من الماء وتطفو على سطحه، وعندما أنزلوها إلى السوق دهشوا لأنها صادفت رواجاً كبيراً واشتد الطلب عليها.

وهذه الأنواع من الصابون للحضرة من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية تتصف بأنها تذوب قليلاً في الماء وتحدث معه رغوة كبيرة تساعد على التنظيف.

ولكن هذا الصابون لا يصلح للاستعمال في الماء العسر، وهو الماء المحتوى على أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم، وهو لا يكون رغوة في هذا الماء بل يعطى معه رواسب من أملاح الكالسيوم أو أملاح المغنيسيوم لهذه الأحماض الدهنية، وهى أملاح لا تذوب في الماء.

وهناك أنواع أخرى من الصابون تستخدم في الحلاقة وفى بعض مستحضرات التجميل مثل بلميتات البوتاسيوم وستيرات البوتاسيوم، وستيرات ثلاثى مثيلامين، ويلميتات ثلاثى مثيلامين، وكبريتات لوريل الصوديوم وقليل من لورامين ثنائى إثيلامين، وهى تتصف بنعومتها وبأنها لا تضر بالجلد ذى الحساسية العالية.

كذلك تكون بعض أكاسيد وهيدروكسيدات فلزات أخرى، أنواعاً من الصابون لها فائدة فى بعض العمليات الصناعية، وتعرف هذه الأنواع من الصابون باسم الصابون الفلزي «Metal Soaps»، وهى لا تذوب فى الماء، ولكن أغلبها يذوب فى المذيبات الهيدروكربونية.

وتحضر هذه الأنواع من الصابون الفلزي بصهر أكسيد أو هيدروكسيد الفلز مع الأحماض الدهنية، أو مع الأحماض الراتنجية أو أحماض النفثيك.



وتستخدم هذه الأنواع من الصابون فى صنع الطلاء والورنيشات وكذلك أجبار الطباعة، وهى تساعد على التجفيف لأنها تعمل كمواد حافزة فى عمليات الأكسدة وفى عمليات البلمرة التى تتم فى مثل هذه المواد سابقة الذكر.

وتستخدم كميات كبيرة من صابون النحاس لإزالة الفطريات وفى عمليات حفظ الأخشاب. كذلك يستخدم صابون الكالسيوم، والمغنسيوم، والزنك، والليثيوم، والباريوم، والالومنيوم، وفى تحضير أنواع من زيوت التشحيم والمزلقات. كذلك يستخدم صابون الزئبق فى الطب فى علاج بعض أمراض الجلد، ويستخدم صابون المنجنيز فى صنع الورنيشات، كما تضاف أوليات المغنسيوم إلى بعض سوائل التنظيف الجاف لزيادة قوتها على التنظيف، وهى تذوب فى هذه السوائل مثل سائل بركلورو إثيلين، بالإضافة إلى أن ستيرات المغنسيوم والالومنيوم تستخدم فى صنع بعض أنواع قاذفات اللهب وهى تعطى درجة حرارة عالية وتساعد على إمساك النيران بالأجسام.

### فصل الجليسرين وتنقيته:

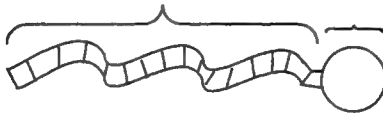
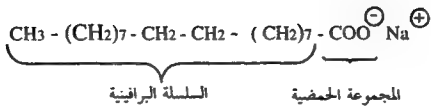
الجليسرين ناتج ثانوى فى عملية التصبن، وهو يوجد فى المحلول المائى المحتوى على الملح بنسبة صغيرة لا تزيد على ٣ - ٥ ٪. وعادة ما يركز هذا المحلول تحت ضغط مخفض حتى تصل فيه نسبة الجليسرين إلى نحو ٨٠ ٪.

وللحصول على الجليسرين من هذا المحلول المركز، يعاد تقطيره تحت ضغط بالغ الانخفاض لا يزيد على ٣ مليمتر من الزئبق، وذلك لأن الجليسرين ينحل عند تقطيره تحت الضغط الجوى المعتاد.

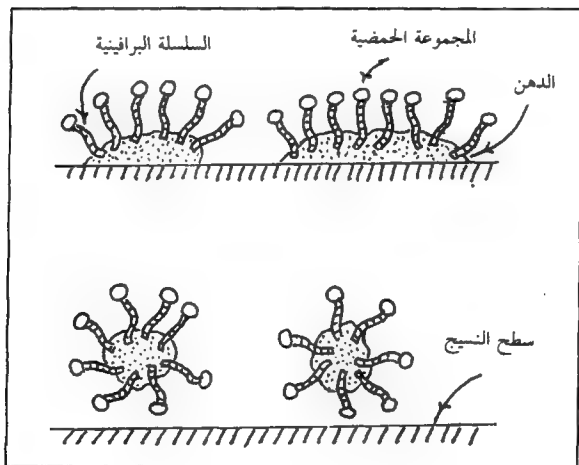
والجليسرين الناتج من هذه الخطوة يعتبر نقيا بدرجة كافية للاستعمال فى الأغراض التجارية، أو لاستعماله فى صنع بعض المتفجرات مثل الديناميت، ولكن الجليسرين المطلوب للاستخدام فى العمليات الكيميائية أو فى صناعة الدواء يلزم إعادة تقطيره بنفس الأسلوب السابق مرة أخرى للحصول على جليسرين عالى النقاوة.

### الفعل المنظف للصابون:

الفعل المنظف للصابون عملية معقدة إلى حد ما، ولكنها تعتمد أساسا على بعض الخواص الطبيعية لجزيئات أملاح الأحماض الدهنية التى يتكون منها الصابون.



جزء ستارات الصوديوم



الفعل المنظف للصابون

وإذا أخذنا جزء إستيريات الصوديوم مثالا لجزئيات الصابون، لوجدنا أن هذا الجزء يتكون من سلسلة برفينية تتكون من ذرات الكربون المتصلة بالهدروجين، وتوجد بنهاية هذه السلسلة مجموعة الكربوكسيل الحمضية التي تكون الملح عند اتحادها بذرة صوديوم.

وتتصف السلاسل الهدروكربونية البرافينية عموما بأنها كارهة للماء ويتضح ذلك تماما عندما نضع قطعة من الشمع البرافيني في الماء، ثم نخرجها منه، فإننا نجد أن قطرات الماء تتساقط منها تاركة سطحها غير مبتل على وجه التقريب، وذلك لأنه لا يوجد في السلاسل البرافينية التي يتكون منها الشمع ما يشد جزيئات الماء أو يجذبها إليه.

وتوصف هذه السلاسل البرافينية بأنها كارهة للماء، وذلك لأنها عندما توضع في وسط مائي، تحاول أن تبتعد عن جزيئات الماء المكونة لهذا الوسط.

أما المجموعة الحمضية التي توجد في طرف سلسلة جزيء الصابون، فهي مجموعة محبة للماء، ولها القدرة على جذب عدة جزيئات من الماء حولها، وخاصة عندما تكون على هيئة أيون سالب  $[COO^-]$  كما في جزيئات الصابون.

وعلى هذا الأساس فإنه عندما يوجد جزيء من إستيريات الصوديوم (الصابون) في وسط مائي، فإن المجموعة الحمضية الموجودة بالجزء سوف تنغمس في الماء، فهي محبة له، على حين تبتعد السلسلة البرافينية على قدر الإمكان عن هذا الماء، فهي كارهة له.

وهذه هي الخواص الطبيعية الأساسية التي تتحكم في الفعل المنظف للصابون.

والهدف من عمليات الغسيل في أغلب الأحوال، هو إزالة بعض الأوساخ التي قد تتعلق بسطح النسيج، وغالبا ما تتعلق هذه الشوائب ببعض بقع الزيت أو الدهون التي قد توجد على سطح النسيج ولهذا فإنه عند إزالة هذه الدهون من على سطح النسيج تأخذ معها أغلب الشوائب العالقة بها تاركة سطح النسيج نظيفا كما كان.

وعندما نضع قليلا من الصابون فى الماء، فإن السلاسل البرافينية الجزئياته تنغمس فى بقع الدهن مبتعدة عن الماء. على حين تتجه المجموعات الحمضية لهذه الجزئيات ناحية الماء وتنغمس فيه.

وعند إمرار تيار من الماء فوق سطح النسيج، فإنه يحمل معه المجموعات الحمضية التى تحمل معها بقعة الدهن عن طريق السلاسل الهيدروكربونية المنغمسة فيها، وبذلك تنفصل بقعة الدهن وما يعلق بها من شوائب، عن سطح النسيج الذى يصبح نظيفا منها تماما.

ولا يتم هذا الفعل المنظف للصابون إلا فى حالة الماء اليسر، أى الماء الذى يخلو من أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم، أما الماء الذى توجد به مثل هذه الأيونات، وهو يعرف باسم الماء العسر، فلا يصلح فيه الصابون لأنه يكون فى هذه الحالة أملاح الكالسيوم والمغنسيوم للأحماض الدهنية المكونة للصابون، وهى أملاح لا تقبل الذوبان فى الماء وتظهر بالماء على هيئة رواسب، وهى لا تساعد بذلك على التنظيف، لأن الفعل المنظف للصابون يتطلب وجود بعض الجزئيات الذائبة منه فى الماء.



# المنظفات الصناعية

Detergents



أنواع المنظفات وتركيبها

سمية المنظفات الصناعية

الشامبو







عندما توصل الإنسان إلى فهم الطريقة التي يعمل بها الصابون في التنظيف، وفي إزالة الأوساخ، فكر بعض العلماء في البحث عن مواد جديدة لها نفس الفعل المنظف للصابون، أو فعل مشابه له.

وكان أول من لاحظ أن هناك مركبات أخرى لها فعل مشابه للصابون باحث ألماني يدعى «كرافت» «A. Kraft»، فقد لاحظ عام ١٨٩٠، أن بعض الأحماض العضوية المحتوية على مجموعة حمض السلفونيك، تعطي عند تفاعلها مع الكحولات طويلة السلسلة، إسترات تكون رغوة عالية مع الماء، مشابهة في ذلك للصابون.

وقبل ذلك بزمان طويل كان «فريمي» «Fremy» أول من قام بتحضير محاليل لها القدرة على التنظيف، وذلك عندما قام بمعاملة زيت الخروع وزيت الزيتون بحمض الكبريتيك المركز، ثم قام هو ومن جاء بعده من الكيميائيين باكتشاف أن معاملة المواد الناتجة من سلفنة هذه الزيوت ببعض القلويات، تعطي محاليل لها قدرة عالية على التنظيف، واستخدمت بعد ذلك في تنظيف النسيج قبل صباغته.

وقد تطورت هذه العمليات وتم عن طريقها صنع «الزيت التركي الأحمر» «Turkey Red Oil» بسلفنة زيت الخروع بحمض الكبريتيك، وما زال هذا الزيت الأحمر مستعملاً حتى اليوم كعامل مساعد على البلل في كثير من العمليات الصناعية، وبخاصة في عمليات دباغة الجلود.

وعندما قامت الحرب العالمية الأولى، قام الحلفاء بقصع الإمدادات البحرية عن ألمانيا، وأدى ذلك إلى حدوث نقص شديد في أنواع الزيوت والدهون المطلوبة لصنع الصابون، وكان ذلك حافزا دفع العلماء الألمان إلى البحث عن بدائل أخرى للصابون.

وقد تمكنت شركة «أ.ج. فارين» «I. G. Farbenindustrie» الألمانية من إنتاج بديل للصابون بتفاعل بعض الكحولات الأليفاتية ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة، مع حمض الكبريتيك، لتكوين أنواع مختلفة من كبريتات الألكيل.



كحول

كبريتات ألكيل

وقد تبين أن أملاح الصوديوم لهذا النوع من كبريتات الألكيل يكون رغوة جيدة مع الماء وله فعل مشابه لفعل الصابون، وبذلك تمكن الألمان من تحضير أول منظف صناعي في ذلك الحين، وأطلقوا عليه اسم «نكال» «Nekal»، وكان يفوق الصابون في قدرته على التنظيف.

وفي عام ١٩٢٥ بعد الحرب العالمية الأولى، استخدم في بريطانيا الزيت الناتج من تقطير الطفل البتيوميني في تحضير مواد مشابهة للصابون. وقد كان هذا الزيت يحتوى على قدر من بعض المركبات الأوليفينية التي يصل عدد ذرات الكربون في جزيئاتها إلى عشر ذرات أو عشرين ذرة، [ C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub> ]، أى أنها أوليفينات طويلة السلسلة، وحضرت منها كبريتات ألكيل عند معاملتها بحمض الكبريتيك.



أوليفين

كبريتات ألكيل

وقد طرحت هذه المواد في الأسواق على هيئة سوائل منظفة، كما حضرت منها بعض المعاجين بخلطها ببعض المواد المائلة واستخدمت في كثير من عمليات التنظيف الصناعية.

وفى عام ١٩٣٠ تمكنت شركة شل من صنع منظف صناعى من كبريتات الالكيل، عرف باسم «تيبول» Teepol، وإن كان إنتاجه الحقيقى لم يبدأ إلا فى عام ١٩٤٢ فى أثناء الحرب العالمية الثانية لاستخدامه بديلا للصابون.

ونظرا لندرة الكحولات الاليفاتية طويلة السلسلة، وارتفاع تكاليف الحصول عليها بغرض استخدامها فى صنع المنظفات الصناعية، فقد قام الألمان فى أثناء الحرب العالمية الثانية باستخدام بعض الهدروكربونات طويلة السلسلة لهذا الغرض. وقد نجح الألمان فى سلفنة هذه الهدروكربونات بواسطة حمض الكبريتيك واستخدموا سلفونات الالكيل الناتجة فى صنع أنواع من المنظفات الصناعية.



سلفونات الكيل

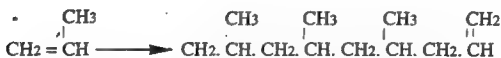
كذلك أمكن استخدام غاز التخليق، وهو خليط من غازى الهدروجين وأول أكسيد الكربون فى صنع بعض الكحولات التى استخدمت فيما بعد فى صنع المنظفات الصناعية.

وتتكون هذه الكحولات من غاز التخليق عند زيادة نسبة ما به من غاز أول أكسيد الكربون، ثم معاملته بالضغط والحرارة فى وجود عامل مساعد مناسب. وعادة ما يتج فى هذا التفاعل بعض الأولفينات وبعض البرافينات وقليل من الكيتونات، ولكن أهم نواتجه هى الكحولات ذات السلاسل الطويلة والتى تحتوى جزيئاتها على ١٢ - ١٨ ذرة من ذرات الكربون، واستخدمت هذه الكحولات فى صنع المنظفات الصناعية.

أما الكحولات الأخرى الناتجة من هذا التفاعل، والتى يصل عدد ذرات الكربون فى جزيئاتها إلى نحو ٨ - ١١ ذرة من ذرات الكربون، فلم تكن تصلح لصنع المنظفات، ولكنها استخدمت فى صنع بعض المواد الملدنة التى تستخدم فى صناعة اللدائن.

وقد حضرت بعد ذلك منظفات أخرى مختلفة التركيب، ولكن أكثر هذه المواد شيوعا هى مادة «سلفونات دوديسيل البترين» Dodecylbenzene Sulphonate، وهى تستخدم حاليا فى أغلب المنظفات الصناعية المعروفة اليوم.

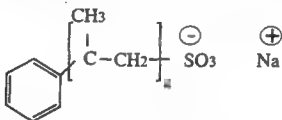
وتحضر مادة الدوديسيل بترين من غاز البروبيلين الذى ينتج من عمليات تكبير بعض المقطرات البترولية، وذلك بلمرة البروبيلين بطريقة خاصة تسمح بتكون البوليمر الرباعى، أى البوليمر المتكون من اتحاد أربعة جزيئات فقط من البروبيلين، ويعرف باسم «تترامر» Tetramer.



البوليمر الرباعي للبروبيلين

ويفصل هذا البوليمير بالتقطير، ثم يفاعل مع البنزين في وجود عامل مساعد مثل كلوريد الألومنيوم اللامائي، لتكوين مركب دوديسيل بنزين الذي يعامل بعد ذلك بحمض الكبريتيك المركز لتكوين سلفونات دوديسيل البنزين.

وتعادل السلفونات الناتجة بهيدروكسيد الصوديوم لتكوين الملح الصوديومي للسلفونات، وهو المنظف الصناعي المستعمل في أغلب مساحيق وسوائل التنظيف المطروحة حالياً بالأسواق، وله فعل يفوق فعل الصابون في التنظيف.



ملح الصوديوم لسلفونات دوديثيل بتزين

وقد ظهر أول منظف صناعي معد للاستخدام فى آلات الغسيل الأوتوماتيكية عام ١٩٤٦ باسم «تايد» Tide، وما زال هذا المنظف مستعملا حتى اليوم، وتتميز بأن رغوته فى الماء محدودة، رغم قدرته العالية على التنظيف.

وتقوم كثير من الدول حاليا بإنتاج ملايين الاطنان من المنظفات الصناعية، وهي تباع في الأسواق تحت أسماء مختلفة، ومنها ما هو سائل، ومنها ما هو على هيئة مسحوق يحتوي على كثير من الإضافات.

وتتصف المنظفات الصناعية بأنها تقلل من التوتر السطحي، وتساعد على تشتيت المواد الدهنية والأوساخ التي تعلق بالملابس بيسر وسهولة، ويشبه فعلها المنظف فعل الصابون المعتاد، لأن جزيئاتها بها طرف محب للماء وهي مجموعة السلفونيك، وبها طرف آخر كاره للماء وهو الجزء الهيدروكربوني الذي يعلق بالدهن ويحمله معه عند الغسل بالماء.

### أنواع المنظفات الصناعية:

هناك حاليا نوعان من المواد ذات النشاط السطحي التي يمكن استخدامها كمنظفات، يعرف النوع الأول منها باسم «المنظفات الأيونية»، وهي المواد التي تعطى أيونات في الماء، ويعرف النوع الثاني منها باسم «المنظفات غير الأيونية»، وهي لا تعطى أيونات في الماء.

وتنقسم المنظفات الأيونية إلى قسمين تبعا لنوع الأيونات الناتجة منها في الماء، فبعضها يعطى أيونات سالبة في الماء، أي تحمل شحنة سالبة وتعرف بالأيونات، ولهذا تعرف هذه المنظفات باسم «المنظفات الأيونية» ومن أمثلتها أملاح الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كما في الصابون، وكذلك أملاح سلفونات الألكيل أو كبريتات الألكيل ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة.



كبريتات ألكيل

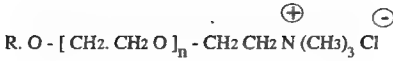
سلفونات ألكيل

أيون حمض دهني  
(صابون)

منظفات أيونية

ويلاحظ أن الأيونات السالبة، أي الأيونات هي التي تقوم بالفعل المنظف وهي التي تزيل الأوساخ.

أما القسم الثاني من المنظفات الأيونية فيعرف باسم «المنظفات الكاتيونية» لأنها تعطى كاتيونات في الماء، أي أيونات تحمل شحنة موجبة، ومن أمثلتها بعض المواد التي تتأين معطية أيونات الكلور، أو أملاح الأمونيوم الرباعية المتصلة بسلسلة طويلة من ذرات الكربون تتكون من نحو ١٢ - ١٨ ذرة مثل كلوريد ألكيل (بولى إيثوكسي) إيثيل ثلاثي مثيل أمونيوم.

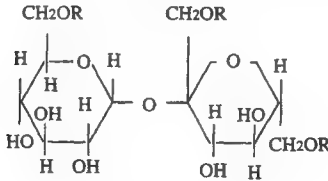


منظف كاتيوني

ويلاحظ كذلك أن الكاتيونات الناتجة من هذا النوع من المنظفات هي التي تقوم بالفعل المنظف، كما يلاحظ أن بعض المنظفات من الأنواع السابقة لها فعل مطهر، ولذلك قد يستعمل بعضها لهذا الغرض.

أما النوع الآخر من المنظفات التي تعرف باسم «المنظفات غير الأيونية»، فهي لا تعطي أيونات في الماء، ومن أمثلتها إيثوكسيلات الكحوليات، وإيثوكسيلات الكليل الفينول، وإسترات الأحماض الدهنية وبعض البولي جلايكولات.

وهناك كذلك أنواع من المنظفات غير الأيونية تحضر من السكر مثل ستيارات السكر وثنائي ستيارات السكر وكذلك لورات السكر، وحمض اللوريك حمض دهني يفصل من زيت جوز الهند. وتتميز هذه المنظفات بأنها تعطي رغوة منخفضة في الماء، كما أنها تحضر من مواد ليس لها أثر ضار على الإنسان أو على البيئة مثل السكر أو الأحماض الدهنية، وهي تستعمل كمواد تنظيف في صناعة مواد التجميل وبعض التحضيرات الدوائية.



ستيارات أو لورات سكر القصب

R = الحمض الدهني

ويلاحظ أن مجموعات الهيدروكسيل في جزء السكر لها صفات مجموعات الهيدروكسيل بجزء الكحوليات ولهذا تتفاعل مع الأحماض الدهنية بنفس الأسلوب معطية منظفات تشبه إسترات الأحماض.



## تركيب المنظفات الصناعية:

لا تستعمل المادة المنظفة وحدها عادة، ولكن تضاف إليها بعض المركبات الكيميائية الأخرى التي تخدم أغراضا أخرى ولكل منها دور معين في عملية التنظيف. وعادة ما تمثل المادة المنظفة نحو ٢٠ ٪ من وزن المسحوق المنظف التجارى، على حين يتكون الباقي من خليط من بولى فوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وسليكات الصوديوم، وهى تساعد فى عمليات التنظيف.

كذلك يضاف مركب «كربوكسى مثيل سليولوز CMC» وهو سليولوز حلت فيه مجموعات «كربوكسى مثيل»  $[CH_2. COONa]$  محل بعض ذرات الهيدروجين وهو يساعد على الاحتفاظ بالدهون والاساخ معلقة فى المحلول، ويمنع إعادة ترسيبها مرة أخرى على سطح النسيج.

ويتضح من ذلك أن المنظفات الصناعية التى نستخدمها كل يوم هى فى حقيقة الأمر خليط من عدة مواد عضوية وغير عضوية، ويتبين ذلك من الجدول التالى:

المادة الكيميائية	الفرض منها
• سلفونات الكيل بنزين - إيثوكيلات الكحول... إلخ.	منظفات صناعية.
• فوسفات - زيوليت - سترات - حمض تترولوأستيك.	مواد تساعد على التنظيف.
• فوق بورات - فوق كربونات - إديتا.	إضافات تبيض.
• صودا - سليكات صوديوم.	إضافات قلوية.
• كبريتات صوديوم.	ملح متعادل.
• كربوكسى مثيل سليولوز - بولى كربوكيلات.	لمنع الترسب.
• فوسفونات.	لوقاية النسيج.
• سليكونات.	لمنع تزايد الرغوة.
• بروتياز - أميلاز.	إنزيمات.
• مشتقات السليلين.	مواد مرهية.
• عطور (أنواع مختلفة).	إكساب الرائحة.

ويلاحظ من الجدول السابق أنه قد تضاف إلى المنظفات في بعض الأحيان إنزيمات خاصة للمساعدة على التخلص من بعض الأوساخ التي تتكون من مواد بروتينية أو مواد نشوية.

كذلك تضاف إلى هذه المنظفات مواد خاصة تعرف باسم «المواد المزهية للألوان» Brightners. وقد كانت شركة أ. ج. فارين الألمانية أول شركة تسجل استعمال هذه المواد، ثم قامت أغلب الشركات الأخرى المنتجة للمنظفات الصناعية بإضافتها إلى منتجاتها.

وتتكون هذه المواد المزهية من مشتقات مركب «الاستلين» (Stilbene)، وهي تتميز بأن لها فلورية (Fluorescence) زرقاء عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية الموجودة بالضوء



استلين

وتدخل المادة المزهية في ثنایا النسيج عند الغسيل، ولا تخرج منها عند شطف النسيج بالماء. وعندما تجف هذه الملابس وتعرض للضوء تمتص هذه المواد الأشعة فوق البنفسجية، وتوهج بلون أزرق، فتبدو الملابس البيضاء ناصعة البياض، وتبدو الملابس الملونة زاهية الألوان.

والهدف الأساسي من استخدام المنظفات الصناعية هو المزيد من النظافة والمحافظة على صحة الإنسان، ولكن ما يتبقى من هذه المنظفات في مياه الغسيل، ويلقى في مياه الصرف، أو في مياه المجارى المائية الطبيعية مثل الأنهار أو البحيرات، يدفع في هذه المياه العديد من المواد الكيميائية ذات الأثر السام. وهذه المواد تسبب ضررا كبيرا للكائنات الحية التي تعيش في هذه المياه، وقد يصل بعض هذه المواد مرة أخرى إلى الإنسان عن طريق مياه الشرب فتسبب له كثيرا من المتاعب والأضرار.

## سمية المنظفات الصناعية:

يعتمد الأثر السام لثل هذه المنظفات على عدة عوامل، أهمها طبيعة المواد الداخلة في تكوين هذه المنظفات، ودرجة تركيزها في المجارى المائية التي تلقى فيها، والمدة التي تبقى فيها هذه المواد دون تحلل، سواء كان ذلك في جسم الكائن الحى من نبات أو حيوان، أو عن طريق التحلل بواسطة البكتريا وبعض الكائنات الدقيقة الأخرى، أو بواسطة بعض العوامل الطبيعية مثل ضوء الشمس وأكسجين الهواء.

ويطلق على هذا النوع من التحلل اسم «التحلل الحيوى» *(Biodegradability)*، وهو العملية التي تتحلل فيها المادة بفعل العوامل السابقة إلى مواد بسيطة ليس لها أثر ضار على البيئة وعلى الإنسان.

ويطلق على المنظفات الصناعية التي تتحلل بسرعة معقولة اسم «المنظفات اليسرة» *(Soft Detergents)*، وهى لا تحتاج لوقت طويل لتحويلها إلى مركبات غير ضارة. وهذا النوع من المنظفات لا يمثل وجوده خطورة كبيرة على البيئة إذا كانت توجد فيها بكميات متوسطة، وكان تركيزها فى الماء مقبولا.

أما المنظفات شديدة الثبات، والتي تقاوم التحلل بالعوامل السابقة، أو يحتاج تحللها إلى وقت طويل، فيطلق عليها اسم «المنظفات العسرة» *(Hard Detergents)*، وهى تسبب ضررا كبيرا للمجارى المائية وللكائنات الحية التى تعيش بها، لأن أثرها السام يبقى فى البيئة زمنا طويلا.

ويختلف الأثر السام للمنظفات من كائن لآخر، فقد تكون المادة سامة عند تركيز معين بالنسبة للأسماك مثلا، ولكنها لا تعتبر سامة عند هذا التركيز بالنسبة للكائنات الدقيقة العالقة بالماء، وذلك لأن مثل هذه الكائنات قد تكون لها القدرة على تحليل هذه المنظفات وتجنب أثرها السام.

ويتضح من ذلك أن عامل التحلل الحيوى عامل هام، ويمكن القول أن قابلية المادة للتحلل الحيوى تخفف كثيرا من أثرها السام.

وتعتبر سلفونات الألكيل، مثل سلفونات دوديكل البترين، من المنظفات اليسرة، أى من المنظفات جيدة التحلل الحيوى، ولهذا لا يبقى أثرها طويلا فى الماء.

وعادة ما تقدر سمية المواد بقياس أو تعيين ما يعرف «بالجرعة المميتة» «Leathal Dose» وهي الجرعة التي تكفي من المادة السامة لقتل ٥٠ ٪ من الكائنات الحية التي تتعرض لها، ويرمز لها عادة بالرمز [ LD50 ].

وتقاس سمية المنظفات عادة بالنسبة للطحالب وللأسماك والقشريات وكذلك بالنسبة للإنسان، فقد يصل قتلها منها إلى مياه الشرب عندما تؤخذ من البحيرات أو الأنهار الملوثة بهذه المواد.

وتعتبر سلفونات الكيل البترين، وهي من أوسع المنظفات الصناعية انتشاراً، سامة بالنسبة للطحالب عندما يصل تركيزها في الماء إلى نحو ١٠ - ٣٠٠ ملليجرام في كل لتر من الماء، ولكن الأسماك والقشريات تتأثر بها بصورة أكبر، فهي تعتبر سامة بالنسبة لكل منها عندما يصل تركيزها إلى نحو ١ - ١٠ ملليجرام في اللتر.

ولا توجد بيانات كافية عن تركيز سلفونات دوديسيل بنزين الحقيقي في المياه الطبيعية للأنهار والبحيرات، ولكن تركيزها قد يصل في بعض البلدان في مياه الشرب إلى نحو ٠.١ - ٠.٦ ملليجرام في كل لتر من الماء النقي، ولا بد أن تركيزها في المياه قبل التنقية أعلى من ذلك بكثير.

وتعد المنظفات غير الأيونية مثل إيثوكسيلات الكيل الفينول من المنظفات الجيدة، ولكنها لا تستعمل اليوم بكثرة رغم أنها سريعة التحلل الحيوى، بل تعد من المنظفات التي لها أثر ضار على البيئة؛ وذلك لأن عملية التحلل الحيوى تنجع في التخلص من الجزء الإليفاتى في جزئى المادة، أى تنجع في التخلص من السلسلة الهيدروكربونية، ولكنها لا تستطيع أن تتخلص من الجزء الأروماتى وهو الفينول. وهكذا فإن عملية التحلل الحيوى في هذه الحالة تؤدى إلى تكوين ناتج أشد سمية من المادة الأصلية، وهو الفينول الذى لا يتأثر بعملية التحلل الحيوى ويبقى كما هو.

ومادة إيثوكسيلات الكيل الفينول مادة عالية السمية، فتصل سميتها إلى نحو ٠.٠٢ من المليجرام في اللتر بالنسبة للطحالب، وإلى نحو ١ - ٣ من المليجرام في اللتر بالنسبة للأسماك؛ ولذلك لا يفضل استعمالها كمنظف صناعى، ولكن

يمكن استخدام منظفات أخرى من هذا النوع غير المتأين، مثل إيثوكسيلات الكحولات الأليفاتية التي لا تعطى مواد ضارة مثل الفينول عند تحللها.

وبعض المواد التي تضاف إلى المنظفات ليس لها أثر حقيقى أو فعال فى عملية التنظيف، ومن أمثلتها المواد المزهية، والمواد الملونة وبعض العطور، ولكنها تضاف إلى المنتج من أجل الدعاية والتسويق. أما المواد المساعدة ومواد التبييض فهى مواد أساسية ولها دور هام فى عملية التنظيف، ولا يمكن الاستغناء عنها، ولذلك يجب أن تؤخذ سميتها وآثارها الضارة على البيئة فى الاعتبار.

وأولى هذه المواد هى مادة الفوسفات، وهى تضاف عادة إلى المنظف الصناعى على هيئة ترائى بولى فوسفات، وهى تعد من أهم المواد المساعدة على التنظيف، وتؤدى إلى تثبيت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة بالماء، وبذلك تساعد على تحسين صفات المنظف الصناعى وترفع من صلاحيته فى المياه العسرة.

وتعتبر الفوسفات حالياً من أخطر المواد التى تحتوى عليها هذه المنظفات، فهى تذهب مع مياه الغسيل إلى مياه الصرف الصحى الخارجة من المنازل، وعندما تصل إلى مجارى المياه الطبيعية مثل الأنهار والبحيرات تحدث بها ظاهرة تعرف باسم «التثبع الغذائى» «Eutrophication».

وتبدو ظاهرة التثبع الغذائى بوضوح فى البحيرات المقفلة، فتؤدى زيادة نسبة الفوسفات بمياهها إلى انتشار الطحالب فيها بصورة هائلة تؤدى إلى نقص الأكسجين الذائب فى هذه المياه، فتموت كل الكائنات الأخرى التى تعيش فيها، وتستبدل فيها البكتريا الهوائية ببكتريا لاهوائية تستهلك الغذاء، وتفرز التوكسينات السامة والميثان والنشادر وكبريتيد الهيدروجين، وتصبح المياه بذلك خالية تماماً من الأسماك والقشريات، وتتحول إلى مياه عفنة غير صالحة للشرب أو للزراعة أو حتى للملاحة والاسترواح.

ومن المقدّر أن نحو ٤٠ ٪ من كمية الفوسفات التى ترد إلى مياه البحيرات فى أوروبا، يأتى إليها عن طريق المنظفات الصناعية التى انتشر استعمالها فى كل مكان، ولذلك قامت بعض الدول بمنع إضافة الفوسفات إلى هذه المنظفات، وقام بعضها الآخر بتحديد الكميات التى يمكن استخدامها، ومن هذه الدول ألمانيا،

وإيطاليا، وسويسرا، وكندا، والنرويج، وبعض الولايات الأمريكية، وذلك حرصا على سلامة مصادر المياه بها، وحفاظا على بحيراتها من التلوث.

وقد قام جدل كبير حول استعمال الفوسفات في هذه المنظفات، فقد قامت شركة «رون بولان» الفرنسية عام ١٩٨٩، باعتبارها من كبرى الشركات العالمية المنتجة لهذه المادة، بحملة دعائية كبيرة للدفاع عن استخدام الفوسفات في المنظفات الصناعية، وتصدت لها شركة «هنكل» «Henkel» الألمانية التي كانت تنتج منظفات خالية من الفوسفات، واحتدمت المعركة بينهما مدة من الزمن.

ويرى القائمون على صناعة هذه المنظفات، أنه إذا أريد الاستغناء عن الفوسفات في المنظفات، فلا بد من استبدالها بمواد أخرى لها نفس الأثر ونفس الوظيفة المساعدة على التنظيف، ولكن لا يوجد لها أثر سام.

وقد استعمل الصابون في إحدى المحاولات بديلا للفوسفات، فهو يتصف بنشاطه السطحي وبقدرته على التنظيف، بالإضافة إلى قدرته على تثبيت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة بالمياه العسرة، ولكن كثيرا من الشركات المنتجة للمنظفات الصناعية قامت فيما بعد باستبداله بمواد أخرى أفضل منه، مثل بعض أملاح السترات، أو حمض الستريك نفسه، أو حمض تترولوأستيك، أو الزيوليت، أو رباعي أسيتات إثيلين ثنائي الأمين المعروف باسم «إديتا» «EDTA».

وأغلب هذه المواد تقل سميتها ويقل أثرها الضار بالنسبة للبيئة، عن أثر الفوسفات، فحمض الستريك مثلا هو وأملاحه موجود في عصير الليمون ونستخدمه في طعامنا ويضاف إلى أصناف مختلفة من الحلوى، كما أنه يتكون في عمليات الأيض «Metabolism» في أجسامنا، ولذا فهو يعد مركبا غير سام.

ولا يسبب حمض الستريك ضررا للبيئة، فهو يتحلل بيولوجيا بسرعة كبيرة، ولا يبقى في التربة أو في الماء زمنا طويلا، ومع ذلك فإن حمض الستريك له بعض العيوب، فهو يفقد نشاطه وقدرته على تثبيت الأيونات عند ارتفاع درجة الحرارة، ولذلك فهو لا يصلح عند إجراء عمليات الغسيل عند درجة حرارة ٩٠ سلتزوس أو أكثر.

أما حمض تترولوأسيتيك فقد استعمل بديلا للفوسفات منذ نحو ٢٠ عاما، وبدأ استعماله حديثا فى أوروبا وفى بعض الولايات الأمريكية، وتصل الكمية المستخدمة منه فى كندا نحو ١٥٠ جراما فى كل كيلو جرام من المنظف، أى بنسبة ١٥ ٪، على حين لا تزيد النسبة المستخدمة منه فى سويسرا على ٥ ٪، وتقع نسبته فى أوروبا بين هذين الحدين.

وقد قامت شركة «بروكتر وجامبل» «Procter and Gamble» الأمريكية عام ١٩٨٥ بدراسة سمية حمض تترولوأسيتيك بالنسبة الموجود بها فى مياه البحيرات والأنهار، وكذلك فى مياه الشرب. وقد تبين من هذه الدراسة أن حمض تترولو أسيتيك يتحلل بيولوجيا بسرعة مقبولة، وأن نحو ٧٠ ٪ منه يتحلل فى خلال ٢٤ ساعة، ويتحلل بنسبة ١٠٠ ٪ فى خلال ٧٢ ساعة.

كذلك تبين أنه مادة قليلة السمية حيث تصل جرعته المميتة [ LD50 ] إلى نحو ١٠٠ مليجرام فى كل لتر من الماء بالنسبة لأغلب الكائنات الحية، وقد ترتفع إلى نحو ١٠ جرام، أى ١٠,٠٠٠ مليجرام فى كل لتر من الماء بالنسبة لبعضها الآخر، ولا تصل نسبته فى المياه الطبيعية عادة إلى مثل هذه الحدود، ولذلك فلا خوف منه على الأسماك والقشريات والطحالب ولا على الإنسان.

وأعلى نسبة لحمض تترولوأسيتيك لوحظت فى مياه الشرب فى كندا كانت لا تزيد على ثلاثة مليجرامات فى اللتر، وكانت فى سويسرا أقل من ذلك ولا تزيد على ٠.٥٥ من المليجرام فى اللتر. كذلك كانت فى هولندا نحو ١,٥ مليجرام فى كل لتر من مياه الشرب، وهى نسب بعيدة جدا عن الجرعة المميتة منه، وبذلك يمكن القول بأن حمض تترولوأسيتيك يتحلل الحيوى السريع وبالنسبة لضالة الكمية التى تبقى منه فى الماء، لا يمثل خطرا حقيقيا على البيئة وما بها من كائنات.

وهناك إضافة أخرى استخدمت بديلا للفوسفات، وهى مادة الزيوليت، وكانت شركة «هنكل» الألمانية هى أول من استخدم هذه المادة.

والزيوليت مادة غير عضوية، فهو عبارة عن ألومينو سليكات طبيعية ولهذا لا يتدخل فى العمليات الحيوية للكائنات الحية، ولا يتحلل بيولوجيا، وقد وجد أن وجود الزيوليت فى الماء بتركيز يصل إلى نحو ٥٠٠ مليجرام فى اللتر ليس له أثر

لملموس على الأسماك والقشريات، ولا يصل عادة تركيز الزيوليت فى الماء إلى هذا الحد المرتفع، فأقصى تركيز له فى المياه الخارجة من آلات الغسيل لا يزيد على ١٠٠ مليجرام فقط، ويلاحظ أن هذا التركيز يقل كثيرا عند اختلاط مياه الغسيل بمياه الصرف الأخرى، ولذلك يعتبر الزيوليت مادة غير سامة وليس لها أثر ضار على البيئة.

وهناك منظفات أضيفت إليها مادة الإديتا، أى رباعى أسيتات إثيلين ثنائى الأمين، وهى لا تعد فى حقيقة الأمر بديلا للفوسفات، ولكنها مادة مساعدة على التبييض وإن كانت لها القدرة كذلك على تثبيت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم.

ومادة الإديتا صعبة التحلل الحيوى، ورغم ذلك فإن نحو ٢٠ ٪ من الإنتاج العالمى للمنظفات يستعمل هذه المادة، ولكن هذه المادة على أية حال لا تضاف إلى المنظفات الصناعية إلا بكميات قليلة، كما فى سويسرا حيث لا تزيد نسبتها على ٥ ٪ فقط.

وأهم ما يعيب مادة الإديتا أن لها القدرة على التقاط أيونات الفلزات الثقيلة من الماء، مثل أيونات الزنك والرصاص، والزنك والكاديوم، وهى أيونات شديدة السمية. ورغم أن سويسرا تستخدم كميات صغيرة من الإديتا فى منظفاتها، إلا أن مياه الشرب فيها تحتوى على تركيز من هذه المادة يتراوح بين ٠.١ - ٠.٤٥، من المليجرام فى اللتر.

ورغم أن هذا التركيز يقل كثيرا عن الجرعة المميتة للإديتا، التى تبلغ نحو ١٠ جرامات فى اللتر عن طريق الفم (عن طريق مياه الشرب)، إلا أن أحدا لا يعرف حتى الآن التأثير التراكمى لهذه المادة، أو تأثير أملاحها مع الفلزات الثقيلة على الإنسان.

وقد بينت كثير من الدراسات أن المنظفات السائلة أشد سمية من المنظفات الصناعية المستخدمة على هيئة مساحيق، ولكن لحسن الحظ لوحظ أن أغلب المنظفات السائلة سهلة التحلل، بالإضافة إلى أن تركيزها فى مياه الغسيل يقل كثيرا عند اختلاطها بمياه الصرف الأخرى، وبذلك يصل تركيزها إلى حدود غير ضارة قبل دخولها إلى محطات تنقية المياه التى تنتج مياه الشرب.



## الشامبو: Shampoo

كان الناس فيما مضى ينظفون شعورهم بطرق مختلفة، فكان المصريون القدماء يستعملون الماء المضاف إليه عصير الليمون، وكان هذا الخليط يساعد على إزالة الزيوت التي تفرزها قشرة الرأس. وقد ظل هذا الخليط مستعملاً لعدة قرون، ثم أضيفت إليه بعد ذلك فئ عصور أخرى كمية صغيرة من الصابون وبعض قطرات من العطر.

وقد ظهر ما يشبه المنظف الصناعي في أوروبا في أواخر العصور الوسطى واستخدم في تنظيف شعر الرأس، وكان هذا السائل يحضر بغلى الصابون مع الماء ويضاف إليه قليل من الصودا، وكان هذا المحلول يساعد على إزالة الزيت من الشعر وما به من قشور، واستمر العمل بهذا الخليط مدة طويلة وتناقل الناس استعماله من جيل لآخر.

وقد استخدمت كلمة شامبو أول الأمر في إنجلترا، وذلك بعد أن قامت الحكومة البريطانية باستلام حكم الهند من شركة الهند الشرقية عام ١٨٧٠. وكان أفراد الطبقة العليا في بريطانيا يفاخرون باستعمال بعض الكلمات الهندية ويعتبرون ذلك دليلاً على علو وضعهم الاجتماعي والسياسي، ولذلك نجد أن مصفئ الشعر لأفراد الطبقة الراقية في إنجلترا، هم أول من استخدم كلمة شامبو، وهي كلمة هندية الأصل وتعنى التدليك.

ولم يكن هذا الشامبو مستحضراً خاصاً يعبأ في زجاجات، أو يمكن شراؤه من المحلات التجارية كما نرى الآن، ولكنه كان خليطاً خاصاً يحضر في صالونات الحلاقة الخاصة بالطبقة الراقية فقط، وكان يستخدم في تدليك فروة الرأس والشعر، وكان كل مصفف للشعر يحتفظ لنفسه بسر هذا الخليط وبطريقة صنعه التي كانت تختلف من صالون لآخر.

ومن الناحية الفنية فإن أول شامبو ظهر في ألمانيا عام ١٨٩٠ بعد اكتشاف المنظفات الصناعية، وتم تسويقه كمستحضر معبأ في زجاجات، ويمكن شراؤه من المحلات التجارية، واستخدم بعد الحرب العالمية الأولى في تنظيف الشعر، وأطلق عليه اسم شامبو.

والشامبو من عائلة المنظفات الصناعية. وهو يعمل حاليا بكثرة فى إزالة الزيوت التى تفررها فروة الرأس وما يعلق بها من اوساخ وعبار، بديلا للصابون لأنه يفوقه فى القدرة على التنظيف.

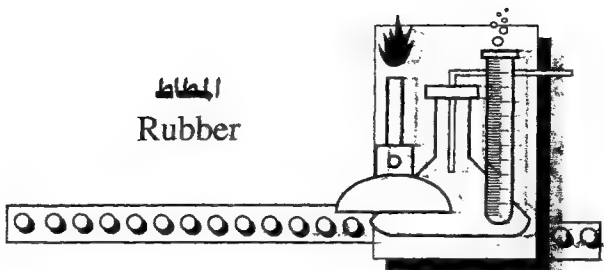
ومن المعروف أن الصابون عادة ما يترك وراءه أثرا خفيفا على الاكواب والأواني الزجاجية، كما يترك رواسب لزجة على آلات الغسيل، ويعطى محلولاً غير رائق مع الماء. وعند غسيل الشعر بالصابون فإن بعض هذه الرواسب يتبقى على سطح الشعر، ولا يمكن إزالتها بالغسل بالماء.

وتتكون هذه الرواسب الخفيفة نتيجة لتفاعل الصابون مع الأملاح والأحماض الموجودة طبيعياً فى الماء. وكثيراً ما تعلق هذه الرواسب بنسيج الملابس ولا يمكن إزالتها بالغسيل المتكرر بالماء، وعند زيادة بعض هذه الرواسب عن حدود معينة، فإنها تترك أثراً أصفر اللون على الملابس عند كيمها على درجة حرارة عالية.

وعندما تعلق هذه الرواسب التى لا تذوب فى الماء بسطح الشعر، فإنها، على قلتها، تفقده لمعانه الطبيعى، ولهذا فإن الشامبو، وهو منظف صناعى يفوق الصابون فى قدرته على تنظيف الشعر واحتفاظه بلمعانه الطبيعى، وذلك لأن الشامبو لا يعطى رواسب مع المياه الطبيعية بكل أنواعها.

وقد ازدهرت صناعة الشامبو بعد ذلك ازدهاراً كبيراً، وصنعت منه عدة أنواع، فهناك شامبو خاص بالشعر الدهنى، وشامبو خاص بالشعر الجاف، كما ظهرت منه أنواع أخرى تحتوى على بعض الإضافات مثل الفيتامينات وغيرها.

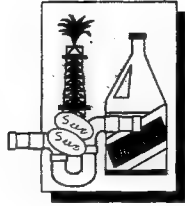
# المطاط Rubber



المطاط الطبيعي  
مطاط النيوبرين  
وبونا N - وبونا S  
مطاط البسيوتيل  
مطاط السليكون  
الفلكنة







عندما وصل الغزاة الأسبان الأوائل إلى الدنيا الجديدة، وجدوا أن بعض أطفال الهنود الحمر يلعبون بكرات مصنوعة من مادة غريبة، ولها القدرة على الارتداد عند ارتطامها بسطح الأرض.

ولم يهتم الأسبان الأوائل بهذه المادة، فقد كان هدفهم الأول هو البحث عن الذهب وبعض مصادر الثروة الأخرى، ولذلك لم يعيروا التفاتا لهذه الكرات ولا للمادة المصنوعة منها.

وفي عام ١٥٢١ رأى بعض المستكشفين الأسبان بعض الوطنيين من أهل المكسيك وهم يستخرجون مادة لبنية مرنة من أشجار خاصة كانوا يطلقون عليها اسم «كاو أوتشو» «Cao Auchu»، وهي كلمة تعنى فى لغتهم «الشجرة الباكية» أو «شجرة الدموع».

وكان الوطنيون يقومون بتشريط لحاء هذه الأشجار فيخرج منها نر يشبه اللبن، يجمعونه فى أواني خاصة ويتركونه جانبا مدة من الزمن فينفصل هذا النر إلى ماء وسائل كثيف، وبعد أن يتخلصوا من الماء يحولون السائل الكثيف إلى كرات يزداد تماسكها عند تعرضها للحرارة.

وبعد نحو مائتى عام روى بعض الفرنسيين الذين كانوا يستكشفون الأراضي الممتدة على طول نهر الأمازون، أن سكان هذه المناطق من الهنود كانوا يصنعون من هذه المادة صنادل ونعالا وبعض الأقداح، وأطلقوا على هذه المادة اسم «الكاوتشوك» وهو اسم مستخرج أو محرف من الاسم الوطنى لشجرة المطاط.

وعندما أخذ الكاوتشوك إلى أوروبا لم يهتم به أحد، فلم تكن له فائدة معروفة في ذلك الحين، وكانت أى أداة تصنع منه تصبح لزجة في الجو الحار، وتحول إلى مادة هشة في الشتاء البارد في أوروبا.

وأول من اكتشف فائدة للكاوتشوك كان العالم الإنجليزي «بريستلى» فقد وجد عام ١٧٦٦ أنه يحو الكتابة بأقلام الرصاص من على الورق، ولهذا أطلق عليه اسم «Rubber» وهى تعنى الماحى أو المساح.

وفى عام ١٨٢٣ صنع شاب إسكتلندى يدعى «تشارلز ماکتوش» نوعا من النسيج لا ينفذ منه الماء، وذلك بوضع طبقة رقيقة من المطاط بين طبقتين من النسيج، وضغطهما معا. وقد كانت هذه هى البداية الأولى فى تصنيع المعاطف الواقية من المطر، وعرفت فيما بعد باسم «معاطف ماکتوش» نسبة إلى مبتكرها، ولكن نسيج هذه المعاطف كان ينكمش ويتجعد ويتحول إلى نسيج يابس فى الجو البارد، كما كانت تنطلق منها رائحة منفرة فى الجو الحار.

وقد كانت هناك محاولات عدة لتحسين صفات المطاط الطبيعى أهمها المحاولات التى كان يجرها الأمريكى «تشارلز جودير» «Charles Goodyear»، وكان يعتقد أن معاملة المطاط الطبيعى بحمض التريك قد تحسن خواصه، ولكن محاولاته الأولى التى أجراها عام ١٨٣٦ لم تحقق النجاح المطلوب.

وقد علم «جودير» أن رجلا هولنديا يدعى «فان جيونز» «Van Geuns» كان يستعمل بعض المحاليل المحتوية على الكبريت لتحسين صفات المطاط، ونجح فى أن يصنع منه بعض الوسائد وبعض خراطيم الحريق.

كذلك اطلع «جودير» على تسجيل لطريقة ابتكرها رجل يدعى «هيوارد» «Hayword» عام ١٨٣٥ واستخدم فيها مسحوق الكبريت بعد خلطه مع المطاط وتعريضه لضوء الشمس مدة من الزمن.

وقد أسرع «جودير» بشراء حقوق هذا التسجيل وبدأ فى إجراء تجارب مماثلة، واكتشف فى إحدى هذه التجارب أن تسخين المطاط الطبيعى مع الكبريت يحسن كثيرا من خواصه، ويحوه إلى جسم جامد مرن يمكن استخدامه فى كثير من الأغراض، وعرفت هذه الطريقة فيما بعد باسم «الفلكنة» «Vulcanization»، وقام بتسجيلها عام ١٨٤٤.

وبعد اكتشاف طريقة الفلكنة، زاد الطلب على المطاط الطبيعي الذي كان يستخرج من نوع من الشجر يعرف باسم «هيفيا برازيلنسس» «*Hevea Brazilensis*» التي تنمو في حوض نهر الأمازون.

وكانت حكومة البرازيل تشدد الرقابة على مزارع أشجار المطاط باعتبارها ثروة قومية، ومصدرا هاما للعمالات الأوربية، ولكن الإنجليز وضعوا خطة للحصول على بذور هذه الأشجار لمحاولة زرعها فيما بعد في الهند وسيلان التي يشبه جوها الحار جو البرازيل.

وقد استطاع رجل إنجليزي الجنسية عام ١٨٧٣ أن يهرب من الرقابة التي تفرضها حكومة البرازيل، وخرج منها حاملا نحو ٢٠٠٠ بذرة من بذور هذه الأشجار، التي زرعت فيما بعد في الهند وسيلان ونمت فيهما بشكل طبيعي.

وقد انتقلت بعد ذلك زراعة شجر المطاط إلى الملايو عام ١٩٠٧ ونقلها الهولنديون إلى أندونيسيا، وفعل ذلك الفرنسيون في الهند الصينية، وقدرت مساحة الأرض المزروعة بأشجار المطاط في مناطق جنوب شرق آسيا بنحو ١١ مليون فدان، ويحتوي كل فدان منها على نحو ١٠٠ شجرة أو أكثر.

وتبلغ كمية المطاط الطبيعي الناتج من كل فدان نحو ٢٠٠ - ٣٠٠ كيلو جرام على أساس الوزن الجاف للمطاط.

### المطاط الصناعي:

عندما اشتد الطلب على المطاط الطبيعي نتيجة للتوسع الصناعي في بعض دول العالم، ونتيجة لاختراع السيارات وصنع الإطارات المملوءة بالهواء عام ١٨٩٦، أصبحت الكميات المنتجة من المطاط الطبيعي لا تكفي لمقابلة الاحتياجات الصناعية، ولهذا بدأت المحاولات التي كان الهدف منها صنع مادة تشبه في خواصها المطاط الطبيعي ويمكن استعمالها بديلا له.

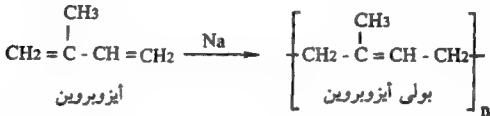
وكانت ألمانيا من أوائل الدول التي شعرت بالحاجة إلى إيجاد بديل للمطاط الطبيعي وخاصة في أثناء الحرب العالمية الأولى عام ١٩١٤، فقد انقطعت عنها

واردات المطاط الطبيعي الواردة من منطقة جنوب شرق آسيا، وكان على علماء الكيمياء بها أن يجدوا بديلا له يمكن استخدامه في التجهيزات الحربية الألمانية وفي غيرها من الصناعات.

وأول من اكتشف التركيب الكيميائي للمطاط الطبيعي كان العالم البريطاني «فارداي»، فقد اكتشف هذا العالم أن المطاط مركب عضوي يتكون من الكربون والهيدروجين فقط، وأن نسبة وجودهما فيه هي خمس ذرات من الكربون إلى ثمان ذرات من الهيدروجين، وبذلك أصبحت صيغته الكيميائية الأولية (  $C_5 H_8$  ).

وقد تبين عام ١٨٦٠، أن المطاط الطبيعي يعطى عند تقطيره مركبا غير مشبع يتكون من نفس العدد من ذرات الكربون والهيدروجين، أي أن صيغته الأولية كذلك هي (  $C_5 H_8$  ) وعرف باسم «الأيزوبرين»، وهو يشبه البيوتاديين في تركيبه بل هو مثل بيوتاديين.

وقد اكتشف بعد ذلك كيميائي بريطاني يدعى «ماتيور» «Matthews» أن الأيزوبرين يمكن أن يتحول في وجود فلز الصوديوم، إلى بوليمر يشبه المطاط الطبيعي في خواصه العامة.



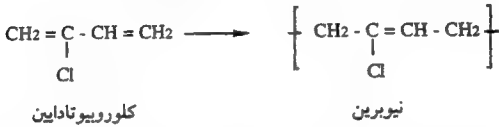
وقد نجح الألمان في خلال الحرب العالمية الأولى في تحضير مطاط صناعي يلزمه مركب غير مشبع من مشتقات البيوتاديين، ويعرف باسم «ثنائي مثيل بيوتاديين»، وأطلق على هذا المطاط اسم «المطاط الميثيلي» «Methyl Rubber» وأنتجت منه كميات لا بأس بها، ولكنه لم يكن صالحا للاستعمال في كل الأغراض، بالإضافة إلى أن تكلفته كانت مرتفعة إلى حد ما بسبب صعوبة الحصول على مركب «ثنائي مثيل بيوتاديين» في ذلك الوقت.



## مطاط النيوبرين:

تمكن كيميائي أمريكي يدعى «كاروزرس» (W. H. Carothers) من بلورة مركب آخر غير مشبع من مشتقات البيوتاديين، ويعرف باسم «كلورو بيوتاديين»، وتحويله إلى مادة تشبه المطاط الطبيعي في خواصها المرنة، ولكنها جامدة إلى حد ما وتشبه المطاط المفلكن في خواصها.

وفي عام ١٩٣٢ قامت شركة «ديون» الأمريكية بإنتاج مطاط صناعي من الكلورو بيوتاديين وأطلقت عليه اسم «نيوبرين» (Neoprene).



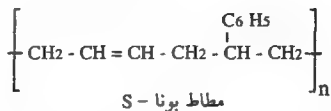
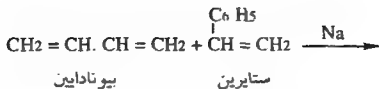
وقد استعملت هذه المادة في صناعة أنواع من الطلاء المقاوم للرطوبة وللأحماض، كما استعملت في صنع بعض المواد اللاصقة، وصنعت منها بعض النعال المرنة للأحذية وعرفت باسم «مطاط الكريب».

وقد صنعت بعد ذلك أنواع جديدة من المطاط الصناعي بطريقة «البلمرة المشتركة» (Copolymerization) لمادتين معاً، إحداهما من نوع الأوليفين الثنائي التي تحتوى جزيئاتها على رابطتين غير مشبعتين، والأخرى مادة مشتقة من الإيثيلين وبجزيئاتها رابطة غير مشبعة واحدة.

## مطاط بونا - S:

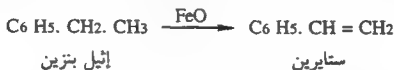
قامت شركة «باير» الألمانية عام ١٩٣٥ بإنتاج مطاط صناعي من هذا النوع بالبلمرة المشتركة بين البيوتاديين وبين الستايرين في وجود فلز الصوديوم.

وقد أطلق على هذا المطاط اسم «بونا - S» «BUNA - S» حيث ترمز «B» إلى البيوتاديين، و «Na» إلى فلز الصوديوم، و «S» إلى الستايرين.

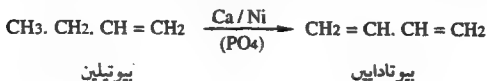


ويمكن تغيير نسب كل من المادتين الداخلتين في صنع هذا المطاط وبذلك يمكن تغيير صفاته ومرونته والأوجه التي يستخدم فيها في الصناعة، فعند بلمرة البيوتاديين وحده ينتج بوليمر مرن وعالي المرونة من النوع الذي يطلق عليه «إلاستومر» «Elastomer»، كذلك عند بلمرة الستايرين وحده يعطى بوليمرا جامدا، ولهذا فإن زيادة نسبة البيوتاديين في مطاط «بونا S» تعطى نوعا من المطاط المرن، أما زيادة نسبة الستايرين في البوليمر المشترك فتعطى مطاطا أكثر صلابة. وقد صنع هذا المطاط في أمريكا كذلك وعرف باسم «المطاط الحكومي» «Government Rubber» ويرمز له بالرمز «GR - S».

وقد كان الستايرين يصنع من البنزين والإيثيلين لتكوين مركب إيثيل البنزين، ثم تنزع ذرتا هيدروجين من هذا المركب بواسطة أكسيد الحديد في عملية تعرف باسم نزع الهيدروجين «Dehydrogenation»، فيتحول إلى الستايرين



كذلك كان البيوتاديين يصنع من غاز البيوتيلين الناتج من عمليات تكرير البترول، وذلك بنزع ذرتي هيدروجين منه بواسطة مادة حافزة للتفاعل مثل فوسفات النيكل والكالسيوم.



وعادة ما تضاف مواد أخرى إلى خليط المادتين السابقتين فى أثناء عملية البلمرة المشتركة، والهدف من إضافة بعض هذه المواد هو السيطرة على درجة البلمرة وعلى طول السلاسل الهدروكربونية الناتجة.

والنتاج من تفاعل البلمرة عادة ما يكون على هيئة سائل لزج كثيف القوام، يعرف باسم «لاتكس» «Latex»، وتزداد درجة لزوجة السائل بإضافة الملح، ثم يضاف إليه بعد ذلك حمض مخفف حتى يتخثر ويتجمع على هيئة كتل من المطاط المرن، يتم ترشيحها ثم تجفف.

والمطاط المرن أو الراتينجات التى تحتوى على نسبة عالية من البيوتاديين فهى تستعمل فى صنع أنواع من الطلاء وفى تغطية بعض أنواع من النسيج لجعلها منيعة للماء.

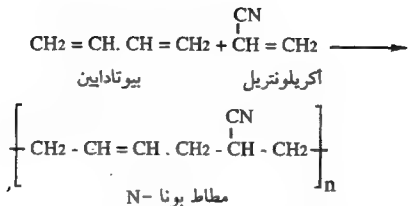
أما المطاط من نوع «بونا S» الذى يحتوى على نسبة عالية من الستايرين، والذى يتصف بصلابته، فيستعمل فى صنع نعال الأحذية وفى بعض الأغراض الأخرى.

والنوع الغالب من مطاط «بونا S» يحتوى عادة على نسب متكافئة من كل من البيوتاديين والستايرين، وهو يستعمل فى صناعة الأنواع العادية من المطاط كما تصنع منه إطارات السيارات وغيرها.

وقد تطورت عملية البلمرة المشتركة حديثا، فهى تجري حاليا على هيئة مستحلب، وتتم فيها البلمرة فى درجة الحرارة العادية، ولهذا تسمى البلمرة على البارد «Cold Polymerization». والمطاط الناتج بهذه الطريقة شديد التحمل للاحتكاك والبرى، ويستخدم عادة فى صنع الإطارات الخارجية للسيارات والشاحنات.

### **مطاط بونا - N:**

حضر نوع آخر من المطاط بالبلمرة المشتركة للبيوتاديين مع الاكريلونتريل، وهو مشتق السيانيد من الإثيلين.



وتتم البلمرة في هذه الحالة بخلط البيوتاديين مع الأكريلونتريل في وجود الماء وعامل حافز من فوق كبريتات الصوديوم. ويلزم تبريد خليط التفاعل لأن التفاعل طارد للحرارة، وذلك منعا لزيادة الضغط في أثناء التفاعل نتيجة لوجود البيوتاديين.

ويعرف هذا المطاط باسم مطاط «بونا N» «BUNA - N» حيث ترمز «N» إلى الأكريلونتريل، وذلك في ألمانيا، أما في الولايات المتحدة فيطلق عليه اسم «GR - N».

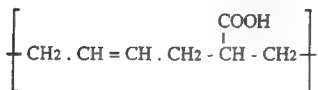
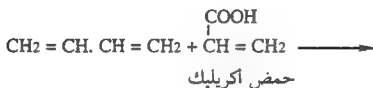
وتتصف هذه الأنواع من المطاط بصفاتها الجيدة، فمطاط «بونا S» بعد فلكتته، يقاوم الحرارة والاحتراق إلى حد كبير، ويتصف بمقاومته الكبيرة لعوامل البرى والاحتكاك ويعدم تأثيره بطول مدة التخزين. كذلك يتصف مطاط «بونا N» بمقاومته العالية لمنتجات البترول، وهو لا يتفخ عند ملامستها، ولذلك تصنع منه الخراطيم التي تنقل هذه المواد، كما تبطن به السطوح الداخلية لبعض صهاريج البترول، وتصنع منه بعض «الجسوانات» التي تمنع تسرب الزيوت من الآلات والمعدات.

ويتضح من ذلك أن صناعة المطاط الصناعي قد بدأت قبل الحرب العالمية الثانية في ألمانيا وفي الولايات المتحدة، وفي الاتحاد السوفيتي السابق، وبلغ إنتاج هذا المطاط نحو ٩٠٠,٠٠٠ طن في عام ١٩٤٨ في هذه الدول وفي بعض الدول الأخرى البعيدة عن ميدان الحرب، مثل كندا، وخاصة بعد أن دخلت اليابان الحرب وتوقف ورود المطاط الطبيعي إلى الحلفاء.

ويتضح لنا كذلك أهمية المطاط الصناعي فى مجابهة احتياجات مختلف الصناعات، فالكمية المنتجة منه عام ١٩٤٨ وهى تصل إلى ٩٠٠,٠٠٠ طن تكافئ كمية المطاط الطبيعى التى يمكن إنتاجها من نحو خمسة ملايين فدان من مزارع المطاط.

وقد أنتجت بعد ذلك أنواع أخرى من المطاط بالبلمرة المشتركة بين البيوتاديين وبعض مركبات الفايثيل مثل كلوريد الفايثيل ونتج عنها بعض أنواع المطاط التى تقاوم فعل الحرارة والمواد الكيميائية ولا تتأثر بطول التخزين.

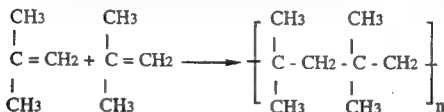
كذلك أنتج نوع من المطاط بالبلمرة المشتركة للبيوتاديين وحمض الاكرليك.



ويلاحظ أن السلاسل الهيدروكربونية فى هذا المطاط بها مجموعات كربوكسيل تساعد على عملية الفلكنة.

### مطاط البيوتيل:

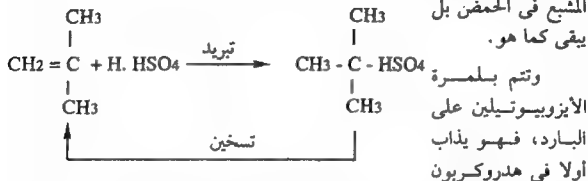
كذلك صنعت أنواع أخرى من المطاط من مواد غير البيوتاديين، ومن أمثلتها «مطاط البيوتيل» «Butyl Rubber» الذى يصنع ببلمرة الأيزوبيوتيلين.



أيزوبيوتيلين

مطاط البيوتيل

ويتم الحصول على الأيزوبيوتيلين من قطعة البيوتان، ويتم إسالة خليط البيوتان والأيزوبيوتيلين أولاً، ثم يمتص الأيزوبيوتيلين غير المشبع في حمض الكبريتيك المركز، ويطلق منه بعد ذلك الأيزوبيوتيلين بالحرارة، ولا يمتص البيوتان المشبع في الحمض بل يبقى كما هو.



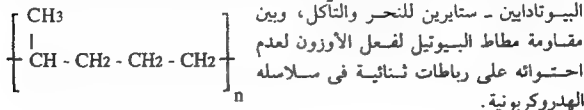
مسال مثل البروبيلين، ويضاف إليه قدر صغير من الأيزوبرين أو من البيوتاديين للمساعدة على بدء تفاعل البلمرة، ويبرد المحلول إلى نحو - ٩٠° سلزيوس، ثم تضاف المادة الحافزة، وهي في هذه الحالة كلوريد الألومنيوم اللامائي.

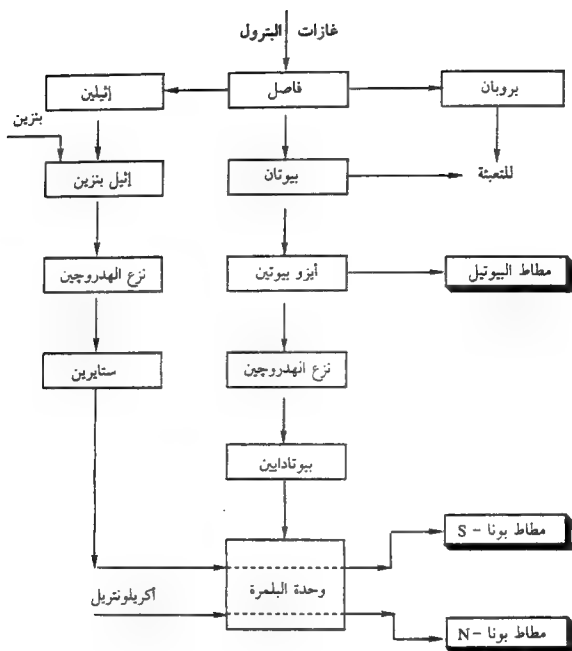
وعند نهاية البلمرة، يتم التخلص من السائل المذيب، وهو الهيدروكربون المسال بواسطة الماء الساخن، ثم يفصل البوليمر الناتج ويجفف، ويضغط بعد ذلك على هيئة شرائح.

ويتميز مطاط البيوتيل بأنه لا يسمح بمرور الغازات في خلال الأغشية أو الأفلام المصنوعة منه، ولذلك يستخدم في صنع الإطارات الداخلية للسيارات والشاحنات، وتنتج منه الخراطيم والأنابيب التي تنقل البخار أو الغازات، كما يستعمل في عزل أسلاك الكهرباء. ويضاف إلى ذلك أيضاً أنه يدخل في صناعة أنواع العلك (اللبان) المعروفة باسم «Chewing Gum».

### مطاط الإثيلين - برويلين:

صنع حديثاً نوع من المطاط بالبلمرة المشتركة بين الإثيلين والبروبيلين، وهو يعرف باسم «مطاط الإثيلين - برويلين»، وبدأ إنتاجه على نطاق تجارى لأول مرة في الولايات المتحدة. ولهذا المطاط مزايا متعددة فهو يقاوم تأثير المواد الكيميائية وتأثير الأوزون، وهو يجمع بين قوة المطاط الطبيعي وتحمله، وبين مقاومة مطاط البيوتاديين - ستايرين للنحر والتآكل، وبين





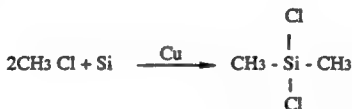
بعض أنواع المطاط الصناعي المنتجة

من غازات البترول

## مطاط السليكون:

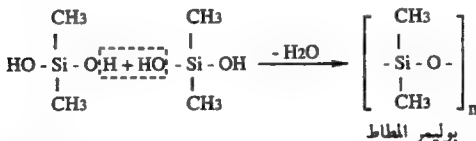
يتكون مطاط السليكون من سلاسل طويلة تتابع فيها ذرات السليكون والأكسجين، وتتصل بها مجموعات جانبية من مجموعات الألكيل.

وتحضر مركبات السليكون المحتوية على مجموعات هيدروكسيل بواسطة التحلل المائي لكلوريدات السليكون. وقد استحدثت طريقة جديدة عام ١٩٤٥ في الولايات المتحدة لتحضير ثنائي كلورو ثنائي ميثيل السليكون بتسخين مسحوق السليكون مع حافز من النحاس عند ٢٦٠ سيزيوس، ثم إمرار كلوريد الميثيل على هذا الخليط.



ثنائي كلورو ميثيل السليكون

وعند تحليل هذا المركب بالماء تستبدل مجموعات الكلور بمجموعات هيدروكسيل ويحدث بينها تكاثف لتعطي بوليمرا مستقيم السلسلة.



ويمكن التحكم في طول سلسلة البوليمر بإضافة مركب يحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة مثل هيدروكسي ثلاثي ميثيل السليكون  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]$  الذي يتفاعل مع نهاية سلسلة البوليمر ويمنع نموها عن الحد المطلوب.



ويتصف مطاط السليكون بأنه يسقى مرنا في درجات الحرارة المنخفضة التي يتحول عندها المطاط العادي إلى مادة هشّة ويصبح قصيفا. كذلك يتميز مطاط السليكون بأنه لا يفقد مرونته عند درجات الحرارة العالية التي يفقد عندها المطاط الطبيعي مرونته إلى الأبد.

ويمكن تحسين صفات مطاط السليكون وزيادة مقاومته للقطع ولتأثير الزيوت والمذيبات، بإضافة بعض بوليمرات الفلور مثل التفلون. وتستخدم هذه الأنواع من مطاط السليكون في صنع بعض أجزاء الطائرات وفي صنع الحيوانات ومواد العزل، كما تدخل في صناعة بعض قنوات نقل الهواء الساخن وفي بعض أجهزة التسخين. وقد استعمل أخيرا مطاط السليكون في صنع الأنابيب المستخدمة في الطب مثل أنابيب نقل الدم وغيرها.

### **فلكنة المطاط:**

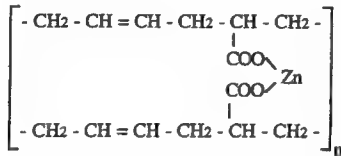
عندما نجح «جوديسر» في تحويل المطاط من حالته اللزجة إلى حالته الجامدة المرنة بتسخينه مع الكبريت عند درجة حرارة عالية، أطلق على هذه العملية اسم «الفلكنة» «Vulcanization» نسبة إلى اسم إله النار.

وتستخدم عملية الفلكنة مع كل من المطاط الطبيعي والمطاط الصناعي لتشابههما في التركيب، وعادة ما يستخدم الكبريت في هذه العملية، وإن كانت بعض المواد الأخرى قد استعملت لهذا الغرض مثل بعض مركبات الكبريت وبعض مركبات التروجين وبعض فوق الأكاسيد العضوية.

ولا يعرف على وجه التحديد تفسير شاف لعملية الفلكنة، ولكن المعتقد أنها تخدم غرضين أساسيين، الأول منهما هو ربط سلاسل بوليمر المطاط معا في تركيب شبكي إلى حد ما فيتحول البوليمر إلى جسم جامد ولكنه لا يفقد مرونته، والثاني منهما هو أن بعض المواد المستخدمة قد تساعد على استكمال عملية البلمرة.

وأحد الأمثلة التي توضح فعل عامل الفلكنة وأهميته في ربط سلاسل البوليمر معا، هو استخدام أكسيد الزنك في فلكنة البوليمر المشترك الناتج من

البوتاديين وخمض الاكرليك، فلال هذا النوع من المطاط تخنوى على مجموعات كربوكسيل جانبية تتحد مع أكسيد الزنك وتعطى بذلك نوعا من المطاط ذا مرونة عالية تفوق غيرها من الأنواع.



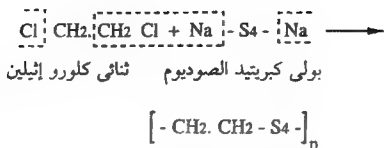
ويمكن زيادة معدل الفلكنة بإضافة مواد تساعد على ذلك، مثل بعض أكاسيد الفلزات، وبعض الهيدروكسيدات، وبعض الكربونات، ثم استخدمت بعد ذلك مواد عضوية مثل الأمينات ومشتقاتها، ويطلق على هذه المواد اسم «المعجلات» «Accelerators»، وهى تساعد على التقليل من كمية عامل الفلكنة المستخدم، مثل الكبريت، وتزيد من مدة صلاحية المطاط للتشغيل والاستعمال.

وعادة ما يضاف إلى المطاط مواد أخرى لتقويته وزيادة مقاومته للبرى والاحتكاك، مثل سناج الفحم الذى يضاف إلى المطاط المستخدم فى صنع إطارات السيارات، ويعطيها اللون الرمادى الأسود. أما إذا أريد الاحتفاظ باللون الفاتح للمطاط، فيمكن استخدام بعض السليكات لهذا الغرض. ويطلق على هذه المواد اسم «المواد المألثة» «Fillers».

وعادة ما يضاف خليط مواد الفلكنة والمعجلات والمواد المألثة، وكذلك المواد الملونة إلى المطاط الطبيعى قبل عملية فلكنته بالحرارة.

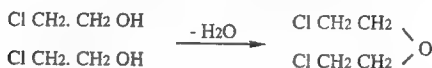
### مواد مشابهة للمطاط:

تتصف بعض مركبات الكبريت بأن لها خواص تشبه إلى حد كبير خواص المطاط. وقد حضرت إحدى هذه المواد عام ١٨١٩ بتفاعل «ثنائى كلورو إيثلين» مع مركب بولى كبريتيد الصوديوم، وتكون منهما معا بوليمر مشترك تتكرر فيه ذرات الكربون مع ذرات الكبريت.

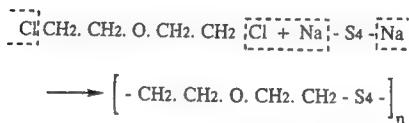


وقد حضرت هذه المادة كأول مطاط تخليقي عام ١٩٣٠ في الولايات المتحدة تحت اسم «ثيوكول» «Thiokol»، وأجريت عملية التكثيف بين المواد المتفاعلة في وجود الماء لتكوين مستحلب أمكن بعد تخثره، تحويله إلى كتل تشبه المطاط.

وقد أمكن إنتاج مادة مشابهة من مشتق آخر من مشتقات الإيثيلين يعرف باسم «إثير ثنائي كلورو ثنائي الإثيل» الذي يحضر من كلورو هيدرين الإيثيلين. وعند مفاعلة هذه المادة مع بولي كبريتيد الصوديوم يتكون منهما أحد البوليمرات التي تتكرر في سلسلة ذرات الكربون والأكسجين والكبريت.



كلورو هيدرين الإيثيلين      إثير ثنائي كلورو ثنائي الإثيل



ويمكن تحضير هذه المواد على هيئة سوائل أو على هيئة مطاط، وهي تنصف بمقاومتها لفعل الزيوت والمذيبات، وقد تستعمل على هيئة مستحلبات تطلّى بها سطوح الفلزات والأخشاب وكتل الأسمت لحمايتها ووقايتها من فعل الرطوبة وعوامل التآكل.



## دار الفكر العربي

مؤسسة مصرية للطباعة والنشر والتوزيع

تأسست ١٣٦٥ هـ - ١٩٤٦ م

مؤسسها : محمد محمود الفخرى

الإدارة

١١ ش جواد حنى - القاهرة.

ص. ب. : ١٣٠ الرمز البريدى ١١٥١١.

فاكس : ٣٩١٧٧٢٣ (٠٠٢٠٢).

ت : ٣٩٢٥٥٢٣ - ٣٩٢٠٩٥٦.

نشاط المؤسسة ١ - طبع ونشر وتوزيع جميع الكتب العربية فى شتى مجالات المعرفة والعلوم.

٢ - استيراد وتصدير الكتب من وإلى جميع الدول العربية والأجنبية.

تطلب جميع منشوراتنا من فروعنا بجمهورية مصر العربية

فرع مدينة نصر

وإدارة التسويق : ٩٤ شارع عباس العقاد - المنطقة السادسة.

ت : ٢٧٥٢٩٨٤ - ٢٧٥٢٧٩٤ فاكس : ٢٧٥٢٧٣٥

فرع جواد حنى : ١٦ شارع جواد حنى - القاهرة ت : ٣٩٣٠١٦٧

سرع النقى : ٢٧ شارع عبد العظيم راشد المتفرع من شارع محمد شاهين -

المعجزة ت : ٣٣٥٧٤٩٨.

وكذلك تطلب جميع منشوراتنا من الكويت من مؤسسة دار الكتاب الحديث

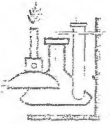
شارع الهلالى - برج الصليق - ص ب : ٢٢٧٥٤ الصفاة 130880 الكويت

تليفون ٧/٥ / ٢٤٦٠٦٣٤ - فاكس : ٢٤٦٠٦٢٨ (٩٦٥)





# هذا الكتاب



الصناعات الكيميائية ركيزة هامة من ركائز الاقتصاد القومى فى كثير من الدول، وقد صدرت هذه السلسلة على أمل أن تسد حاجة القارئ إلى مزيد من دراسة ومعرفة هذا النوع من الصناعات الأساسية.

وهذا الكتاب هو الجزء الثالث من سلسلة الصناعات الكيميائية، وهو يتضمن شرحا مفصلا لصناعة البترول وصناعة البتروكيماويات التى تستخدم فى إنتاجها غازات البترول وبعض مقطراته، وهى مواد هامة تدخل فى كثير من الصناعات الكيميائية المعروفة اليوم.

ويحتوى هذا الجزء أيضا على نبذة عن المطاط الطبيعى وعن الطرق المستخدمة فى إنتاج الأنواع المختلفة من المطاط الصناعى من أصول بترولية.

ويوجد بهذا الجزء كذلك باب خاص عن الصابون والمنظفات الصناعية المتداولة اليوم، يتضمن تركيبها وطرق تصنيعها مع دراسة مبسطة للأثر السام لبعض هذه المنظفات على بيئة الإنسان.

Bibliotheca Alexandrina



0421531